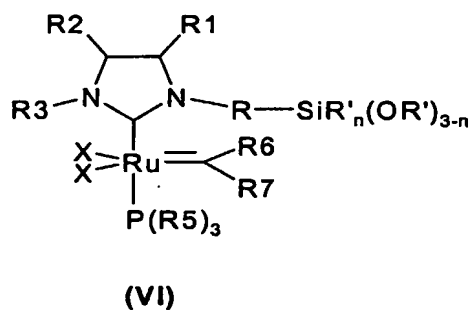
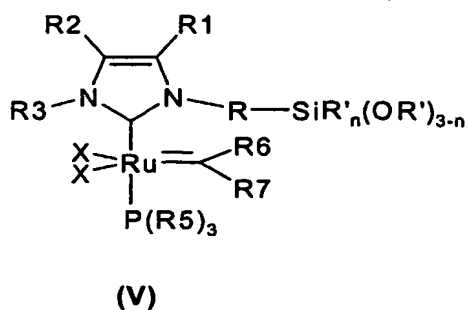
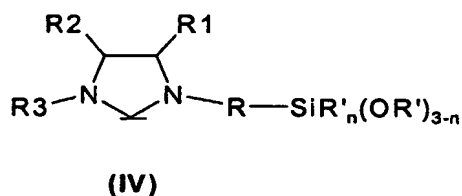
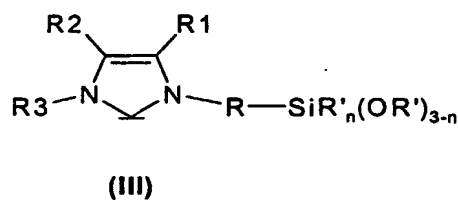
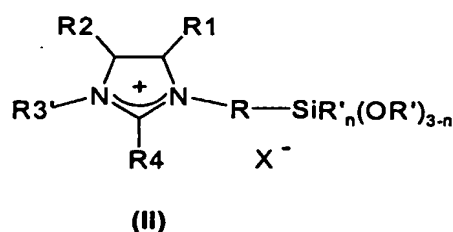
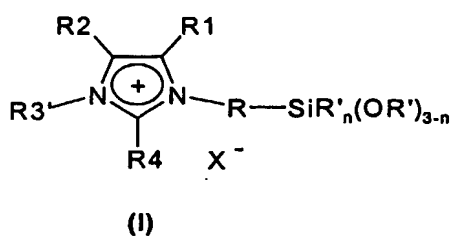


## Immobilisierte Imidazole und Ruthenium-Katalysatoren

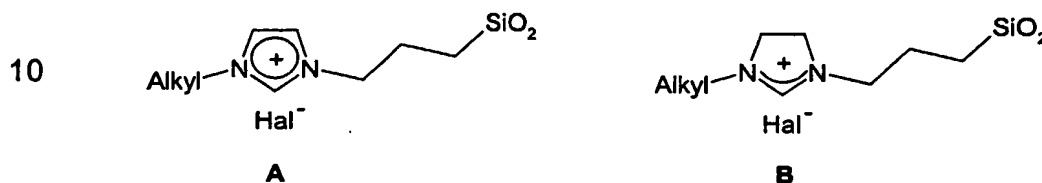
Die Erfindung betrifft das Verfahren zur Herstellung von auf anorganischen Oxid-Trägern immobilisierten N,N-disubstituierten Imidazoliumsalzen, N-heterozyklischen Carben-Liganden, und Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden, d.h. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV) und Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI).



Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der immobilisierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I - IV) in der organischen, metallorganischen oder Übergangsmetall-katalysierten Synthese sowie die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) als Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese insbesondere für C-C-Kupplungsreaktionen wie der Olefin-Metathese.

## 1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

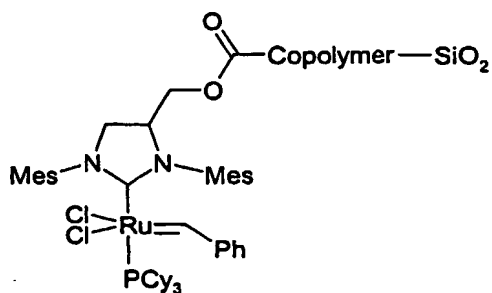
Beispiele von sterisch nicht anspruchsvollen Imidazolium- und 4,5-Dihydroimidazoliumsalzen mit Trialkoxysilylgruppen sind in WO 01/32308, WO 02/098560 und in *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932; *Topics in Catalysis* **2001**, *14*, 139; *Journal of Catalysis* **2000**, *196*, 86; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, *184*, 31 beschrieben.



Die Verbindungen wurden entweder direkt auf anorganische Oxide immobilisiert oder über eine Sol-Gel Methode in die entsprechenden Oberflächen-modifizierten Silica unter Bildung von **A** und **B** überführt. Im Hinblick auf eine Anwendung von **A** und **B** als Ligand-Vorstufen für z.B. immobilisierte NHC-Liganden (N-heterozyklische Carbene), die wiederum als Liganden in Katalysatoren Anwendung finden, sind diese Verbindungen jedoch ungeeignet, da die daraus resultierenden NHC-Liganden thermisch nicht stabil sind und zudem zu Dimerisierungsreaktionen neigen, da das Carben-Kohlenstoffatom sterisch nicht ausreichend abgeschirmt wird. Diese Nachteile sollten sich beseitigen lassen, in dem sterisch anspruchsvolle Kohlenwasserstoff-Reste wie substituierte Aromaten wie zum Beispiel Mesityl-Reste, aber auch Adamantyl, Cyclohexyl usw. anstelle der Alkylgruppe an das Stickstoffatom in **A** und **B** eingeführt werden. Bislang sind N-heterozyklische Carben-Liganden, immobilisiert auf anorganische Oxide unbekannt.

Beispiele von Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden sind beispielsweise in WO 00/15339, WO 00/71554, WO 99/51344, EP 0721953 und z.B. in *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; *Organic Letters* **1999**, *1*(6), 953 und in *J.*

Organomet. Chem. 2000, 606, 49 beschrieben. Die beschriebenen Verbindungen können jedoch nur als homogene Katalysatoren eingesetzt werden. Da die Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den Reaktionsprodukten ein kostenintensiver und aufwendiger Vorgang ist, ist es von großem Vorteil, homogene Katalysatoren, die auf einem Träger immobilisiert sind, in den katalytischen Prozessen einzusetzen. Diese immobilisierten Katalysatoren lassen sich sehr einfach durch Filtration von den Reaktionsprodukten abtrennen. Dies ist insbesondere dann von großem Interesse, wenn der Katalysator sehr teuer ist und damit recycelt und im nächsten katalytischen Prozeß wieder eingesetzt werden soll oder wenn die Reaktionsprodukte des katalytischen Prozesses nicht mit Übergangsmetallen, wie sie in den Komplexverbindungen vorhanden sind, verunreinigt sein dürfen. Dies trifft besonders bei Produkten für pharmazeutische Anwendungen zu. Eine Immobilisierung von Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Liganden auf organische Träger wie Polystyrol ist in *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062 beschrieben. Jedoch haben organische Trägermaterialien im Vergleich zu den sehr robusten anorganischen Trägermaterialien viele Nachteile wie starkes Quellen oder Schrumpfen in Abhängigkeit von den verwendeten Medien, was die Katalysatoraktivität unvorhersehbar verringern kann. Über eine Immobilisierung dieser Katalysatoren auf anorganische Oxide haben Buchmeiser et al. in *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062, *Designed Monomers and Polymers* 2002, 5(2,3), 325 und in *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 712 beschrieben. Die Immobilisierungsmethode ist sehr aufwendig und der Katalysator ist durch ein organisches Copolymer vom anorganischen Oxid getrennt, das heißt er ist letztendlich auf einem organischen Träger immobilisiert (C).



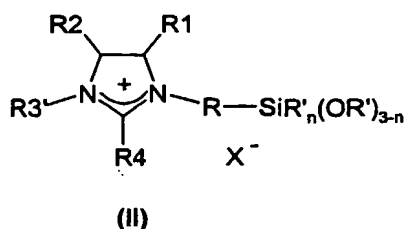
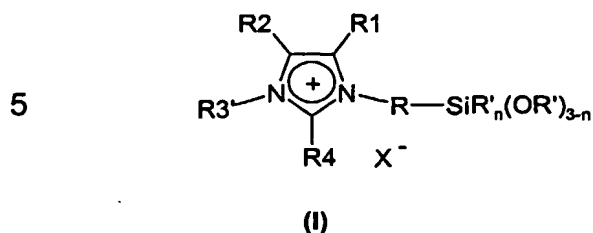
C

Hoveyda et al. berichten in *Angew. Chem.* 2001, 113, 4381 über die Immobilisierung eines Ruthenium-Katalysators mit einem N-heterozyklischen Carben-Liganden auf einem Oxidmaterial mit einem kleineren Linker. Die Verankerung des Katalysators erfolgt dabei aber über den Benzyliden-Liganden. Während der katalytischen Metathesereaktion wird jedoch die Bindung zwischen dem Benzyliden-Liganden und dem Ruthenium-Zentrum gelöst, wodurch der Katalysator vom Träger gelöst wird und in die Reaktionslösung übergeht. Dies führt zu einem hohen Verlust an Katalysator auf dem Träger (hohes Katalysator-Leaching), was eine Wiederverwendung mit ausreichenden Umsätzen unmöglich macht.

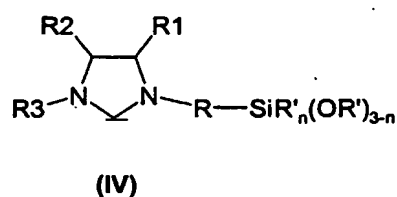
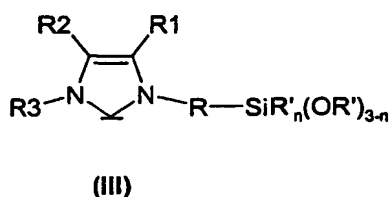
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, immobilisierbare, sterisch anspruchsvolle Imidazolium- und 4,5-Dihydroimidazoliumsalzen, immobilisierbare N-heterozyklische Carben-Liganden und immobilisierbare Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden auf anorganische Oxide zu immobilisieren. Dabei sollen sich die immobilisierten Imidazolium- und 4,5-Dihydroimidazoliumsalzen, die immobilisierten N-heterozyklischen Carben-Liganden und die immobilisierten Ruthenium-Katalysatoren in einfacher Weise herstellen lassen, sie sollen eine hohe thermische Stabilität besitzen, sie sollen auf dem anorganischen Träger kovalent angebunden sein und in ausreichend großer Menge auf der Träger-Oberfläche für Anwendungsreaktionen zur Verfügung stehen. Sie sollen fest auf der Oberfläche verankert sein und kein Leaching zeigen.

## 2. Beschreibung der Erfindung

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Immobilisierung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I - VI)

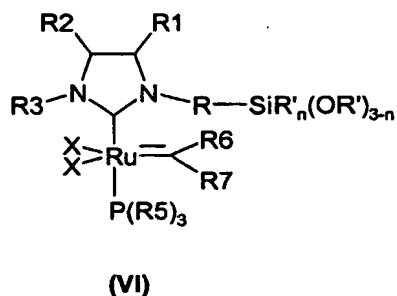
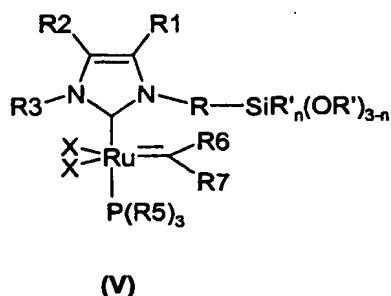


10



15

20



25

worin

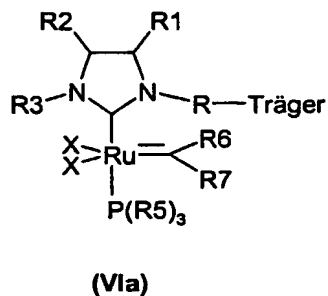
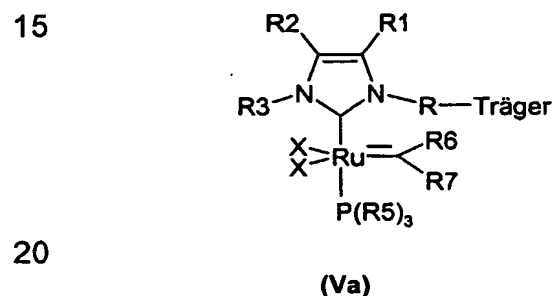
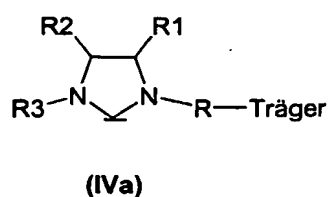
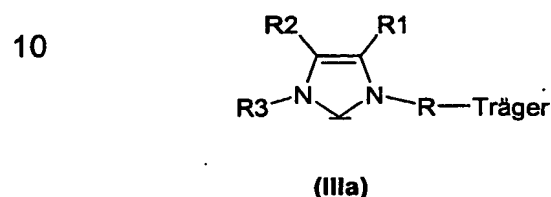
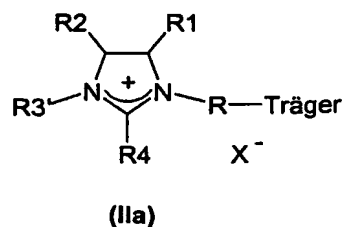
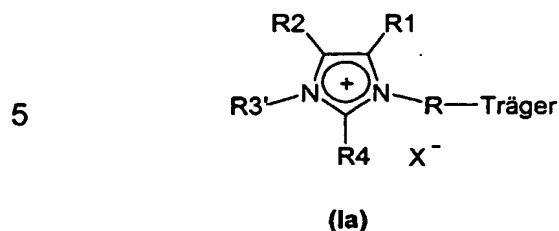
- R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit
- 30 A geradkettiger, verzweigter, gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH<sub>2</sub>- oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S sowie H-Atome durch OA, NA<sub>2</sub> und/oder PA<sub>2</sub> ersetzt sein kann,
- 35 Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes aromatischer

- Kohlenwasserstoff mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, NA<sub>2</sub>, PA<sub>2</sub>, COOA, COA, CN, CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O sein können,
- 5     Het     ein ein- oder zweikerniger gesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, COOA, COA, CN, CONHA, NA<sub>2</sub>, PA<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, =NH, =O substituiert sein kann mit Hal F, Cl, Br oder I,
- 10     R'     unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar mit 1 - 12 C-Atomen,
- R3     A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 6 - 18 C-Atomen,
- R3'     geradkettiges oder verzweigtes Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit insgesamt 4 - 30 C-Atomen
- 15     R1 und R2     unabhängig voneinander H, Cl, Br oder die Bedeutung von R3
- R4     H, Cl, Br oder geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein können
- R5     A, Ar, AAr
- 20     R6 und R7     H, A oder Ar, wobei H-Atome in A oder Ar durch Alkenyl- oder Alkynylreste substituiert sein können
- X     gleich oder verschieden voneinander anionische Liganden und
- n     0, 1, 2
- 25     bedeuten, auf anorganischen Oxiden unter Bildung der Verbindungen der

30

35

allgemeinen Formel (Ia – VIa)



25 worin R, R1, R2, R3, R3', R4, R5, R6, R7 und X die oben gegebenen Bedeutungen annehmen können, und die dadurch erfolgte Bereitstellung neuer Trägergebundenen Produkte.

30 Die Immobilisierung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) erfolgt durch Reaktion der Verbindungen (I) bis (VI) mit einem anorganischen Metalloxid in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln. Bei der Reaktion entsteht als Nebenprodukt ein Alkohol R'OH. Die Produkte (Ia) bis (VIa) lassen sich durch Filtration vom Lösungsmittel und R'OH abtrennen und können gegebenenfalls durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel aufgereinigt werden. Die Immobilisierung kann sowohl im Batch-Verfahren als auch im

35 kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) als immobilisierte Reaktionsmedien, immobilisierte ionische Flüssigkeiten, immobilisierte Ligand- bzw. Katalysator-Vorstufen und als immobilisierte Katalysatoren in organischen, metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Synthesen. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) lassen sich als Ausgangsstoffe zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Metall-Komplexe und als immobilisierte Liganden in katalytischen Reaktionen verwenden. Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) als immobilisierte Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese. Insbesondere können sie als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen und Hydroformylierung verwendet werden.

### 3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die Immobilisierung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) erfolgt durch Reaktion der Verbindungen (I) bis (VI) mit einem anorganischen Metalloxid in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert werden.

Als Lösungsmittel werden bevorzugt halogenierte oder reine Kohlenwasserstoffe und zyklische Ether verwendet. Von den halogenierten Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt Methylenchlorid, Chlorbenzol oder Trichlortoluol verwendet, ganz bevorzugt Methylenchlorid. Von den reinen Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol oder Toluol verwendet, ganz bevorzugt Heptan und Toluol. Von den zyklischen Ethern wird bevorzugt Tetrahydrofuran eingesetzt.

Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) werden in einem 0.01 – 100-fachen Überschuss bezüglich der aktiven OH-Gruppen auf der Oxidoberfläche zugegeben, vorzugsweise in einem 0.1 – 50-fachen



Überschuss ganz besonders bevorzugt in einem 0.5 – 10-fachen Überschuss.

5 Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $+120^{\circ}\text{C}$ . Die Reaktionszeit beträgt 30 Minuten bis 10 Tage, vorzugsweise 1 Stunde bis 2 Tage und ganz bevorzugt 1 Stunde bis 1 Tag.

10 Die gebildeten Produkte (Ia) bis (VIa) lassen sich in einfacher Weise durch Filtration abtrennen und können gegebenenfalls durch Waschen mit den oben genannten Lösungsmitteln aufgereinigt und anschließend getrocknet werden.

15 Die erfindungsgemäße Immobilisierung kann sowohl im Batch-Verfahren als auch im kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. Im kontinuierlichen Verfahren werden die oben beschriebenen Lösungen der Verbindungen (I) bis (VI) durch ein monolithisches oder partikuläres Material gepumpt, wobei das entsprechende Material auf die entsprechende Reaktionstemperatur erwärmt wird. Die Lösungen von (I) bis (VI) können hierbei gegebenenfalls im Kreislauf gefahren werden und somit das monolithische bzw. partikuläre Material mehrmals durchströmen. Die Flussraten können beliebig gewählt werden. Anschließend wird der funktionalisierte Träger mit den o.g. Lösungsmitteln gewaschen und in Anwendungsreaktionen eingesetzt.

25 Die Oxide können zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Batch-Betrieb auch in feinteiliger Form mit Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) – (VI) vermischt und bei geeigneter Reaktionstemperatur unter Schutzgasatmosphäre umgesetzt werden. Zu diesem Zweck können die einzelnen Reaktionspartner in beliebiger Reihenfolge zugesetzt werden.

35 Die Durchführung der Umsetzungen sowohl im Batch-Betrieb als auch kontinuierlich ist an sich unkritisch. Die Reaktionen können in einfacher Weise in Anlagen durchgeführt werden, in denen alle Teile und Vorrichtungen, die mit den Reaktionspartnern in Kontakt kommen, gegen

die eingesetzten Chemikalien inert sind und keine Korrosions- oder Auslaugungserscheinungen zeigen. Entscheidend ist, dass die verwendete Anlage temperierbar ist, eine sichere Zu- und Abführung der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte bietet und falls erforderlich Möglichkeiten zur intensiven Durchmischung des Reaktionsgemischs aufweist. Weiterhin sollte die Anlage es ermöglichen, unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten bzw. flüchtige Substanzen sicher abzuleiten. Dementsprechend können die Reaktionen auch in einer Glasapparatur, ausgestattet mit Rührer, Zu- und gegebenenfalls Ablauf, mit Rückflußkühler oder Kondensationskühler mit Ablauf, durchgeführt werden, wenn diese Apparatur auch die Möglichkeit zur Überlagerung mit Inertgas bietet. Die Reaktionen können aber auch in einer technischen Anlage durchgeführt werden, die gegebenenfalls aus rostfreiem Stahl und anderen geeigneten inertem Materialien gefertigt ist und die erforderlichen Vorrichtungen zur Temperierung, Zu- und Abführung der Edukte und Produkte aufweist.

Üblicherweise werden die Reaktionen im Batch-Betrieb durchgeführt, insbesondere wenn die Reaktionen langsam erfolgen. Wenn größere Mengen der gewünschten Produkte der allgemeinen Formeln (Ia) bis (VIa) hergestellt werden sollen und wenn es sich bei den umzusetzenden Edukten um reaktive Verbindungen handelt, kann es sinnvoll sein, die Reaktionen in einer entsprechenden Anlage durchzuführen, die für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist.

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) stellen immobilisierte Imidazolium- und 4,5-Dihydroimidazolium-Salze dar. In (Ia) liegt ein immobilisiertes 1,3-disubstituiertes Imidazolium-Kation mit einem einfach geladenem Anion und in (IIa) ein immobilisiertes 1,3-disubstituiertes 4,5-Dihydroimidazolium-Kation ebenfalls mit einem einfach geladenem Anion vor.

Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) stellen immobilisierte 1,3-disubstituierte Imidazol-2-ylidene und immobilisierte 1,3-disubstituierte Imidazolin-2-ylidene dar. In (IIIa) liegt ein 4,5-ungesättigter Distickstoffheterozyklus und in (IVa) ein gesättigter Distickstoffheterozyklus vor. Das Kohlenstoffatom in 2-Position des

Heterozyklus (zwischen den beiden Stickstoffatomen) ist ein zweibindiges Carben-Kohlenstoff-Atom mit einem freien Elektronenpaar.

5 Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) stellen immobilisierte Ruthenium-Verbindungen dar, in denen das Rutheniumatom in der Oxidationsstufe 2 vorliegt, an das ein neutraler N-Heterozyklischer-Carben-Ligand, ein neutraler Phosphan-Ligand, ein neutraler Alkyliden-Ligand und zwei einfach geladene Anionen gebunden sind. N-Heterozyklische-Carben-Liganden stehen für 1,3-disubstituierte Imidazol-2-ylidene und 1,3-disubstituierte Imidazolin-2-ylidene, die sich vom Imidazol bzw. 4,5-Dihydroimidazol als Grundkörper ableiten. In beiden Ligandtypen ist das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen des Heterozyklus ein Carben-Kohlenstoffatom, welches mittels des freien Elektronenpaares koordinativ an das Rutheniumatom gebunden ist. Auch der Alkyliden-Ligand enthält ein Carben-Kohlenstoffatome, welches an das Ruthenium-Zentrum gebunden ist.

20 Die Anbindung der Verbindungen (Ia) bis (VIa) an die Trägeroberfläche erfolgt über einen Spacer R, der dem Kohlenwasserstoffrest R entspricht, über welchen die  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$  Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) mit dem Stickstoff-Atom des Heterozyklus verbunden ist. Der Spacer R hat dementsprechend die gleichen Bedeutungen wie dieser Kohlenwasserstoffrest.

25 R' in der  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Einheit ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, wobei  $n = 0, 1$  oder  $2$  sein kann, bevorzugt  $0$  und  $1$  und ganz bevorzugt  $0$ . Dieser Kohlenwasserstoffrest R' kann unabhängig von der Stellung im Molekül unterschiedliche Bedeutungen annehmen und geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), aromatisch (Ar) oder alkylaromatisch (AAr, AarA), gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

30 A und Ar können dabei alle im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen.

35 Bevorzugt ist R' ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder zyklischer gesättigter

oder ein- oder mehrfach ungesättigter, Alkyl-Rest mit 1 – 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt ist R' ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit 1 – 7 C-Atomen, also eine Untergruppe aus der Alkylgruppe A, die im folgenden noch näher definiert wird.

5

R' kann also bevorzugt die Bedeutungen

Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1-Ethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), Hexyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1- oder 2-Ethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-1-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-2-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl annehmen.

15

Ganz besonders bevorzugt ist R' ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl.

In  $SiR'_n(OR')_{3-n}$  kann R' aber auch

|    |              |   |
|----|--------------|---|
| 20 | Alkenyl      | Vinyl, Propenyl, 1,2-Propadienyl, Butenyl, Butadienyl, Pentenyl, 1,2-, 1,4-, 1,3-Pentadienyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, Hexenyl, 1,5-Hexadienyl, 2-Methyl-1,3-butadienyl, 2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl, Isopentenyl, |
| 25 | Cycloalkenyl | Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl und   |
| 30 | Alkynyl      | Ethinyl, 1,2-Propinyl, 2-Butinyl, 1,3-Butadiinyl Pentinyl oder Hexinyl bedeuten.  |

30

Je größer die Zahl der Alkoxy-Reste in der  $SiR'_n(OR')_{3-n}$ -Gruppe ist und damit je kleiner n ist, desto größer kann die Anzahl der kovalenten Bindungen zwischen dem Metalloxid und den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) nach der Immobilisierung sein.

35 Die  $SiR'_n(OR')_{3-n}$  Gruppe ist über einen Kohlenwasserstoffrest R mit dem Stickstoff-Atom des Heterozyklus verbunden.

Der Kohlenwasserstoffrest R ist bevorzugt ein Rest mit 1 – 30 C-Atomen. Dieser Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder herteroaromatisch (Het) und  
5 gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

Der Kohlenwasserstoffrest R kann ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, A-Het, A-Het-A sein, wobei jeweils die Gruppen A, Ar und Het die im folgenden  
10 gegebenen Bedeutungen annehmen können. Bevorzugt ist R ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A mit nicht mehr als 20 C-Atomen.

A geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter oder zyklischer Alkylrest A mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24,  
15 25, 26, 27, 28, 29, oder 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen.

A ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, oder ein Cycloalkyl mit 3 – 10 C-Atomen oder eine über eine oder  
20 zwei Alkylgruppe(n) gebundenes C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl.

Alkylen hat die gleichen Bedeutungen wie für A angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkyl zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.  
25

A ist beispielsweise eine Alkylengruppe ausgewählt aus der Gruppe Methylen (-CH<sub>2</sub>-), Ethyl (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-), Propyl (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-), Isopropyl (-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-), Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), Isobutyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), sek.-Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-) oder tert.-Butyl (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-), ferner auch Pentyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), 1-Ethylpropyl (-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-), Hexyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-),  
30 Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sein.  
35

5 A kann auch eine Cycloalkylengruppe mit 3 – 30 C-Atomen sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkylen. Hierin kann Cycloalkyl gesättigt, ungesättigt, gegebenenfalls über eine oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein. Auch kann bzw. können ein oder mehrere H-Atome(e) durch andere Substituenten in der Cycloalkylengruppe ersetzt sein.

10 Cycloalkyl bedeutet vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, 3-Menthyl oder Campher-10-yl (bicyclisches Terpen), Dekalin, Bicycloheptan, wobei diese Gruppen über ein oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein können.

15 In diesem Fall bedeutet Cycloalkyl bevorzugt 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder 1,3-Cyclopentyl, 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl. Die genannten Gruppen können aber auch als R3 in substituierter oder unsubstituierter Form an den zweiten Imidazolstickstoff gebunden sein.

20 A kann auch eine ungesättigte Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppe mit 2 – 20 C-Atomen sein, die sowohl an den Imidazol-Stickstoff oder einen Imidazol-Kohlenstoff als auch an die  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein kann.

25 Alkenyl-Gruppen können geradkettig, verzweigte oder zyklische C2-C30-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige, verzweigte zyklische C2-C9-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl.

30 Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

35 Alkynyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkinyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

Sind Alkenyl, Cycloalkenyl oder Alkinyl Bestandteil des Kohlenwasserstoffrestes R, weisen sie selbstverständlich die gleichen Bedeutungen auf mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkenyl oder vom Alkinyl zum nächsten Bindungsnachbarn im Molekül geknüpft ist.

5

Ar ist ein ein- oder mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 – 30 C-Atomen, der ein oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann.

10

Ar ist bevorzugt ein ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Naphthyl, wobei Substituenten die Bedeutungen von A annehmen können und Ar insgesamt nicht mehr als 20 C-Atome besitzt.

15

Arylgruppen können bevorzugt C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluy l oder Mesityl.

Bevorzugt bedeutet

20

Ar substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, welches durch A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Nitro, Cyan, Formyl, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyloxy, Sulfonamido, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonamido, Ethylsulfonamido, Propylsulfonamido, Butylsulfonamido, Dimethylsulfonamido, Phenylsulfonamido, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Aminocarbonyl mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, wobei Ar nicht

25

30

mehr als 20 C-Atome aufweist, wenn es durch A substituiert ist und/oder an A gebunden ist.

Vorzugsweise bedeutet

35

Ar unsubstituiertes, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, und im einzelnen bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-

Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl  
 o-, m- oder p-Cyanphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder  
 p-Ethoxyphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl,  
 5 o-, m- oder p- Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylthiophenyl, o-, m-  
 oder p-Methylsulfinylphenyl, o-, m- oder p-Methylsulfonylphenyl, o-,  
 m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Methylaminophenyl, o-, m- oder  
 p-Dimethylaminophenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl,  
 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-,  
 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-  
 10 Dibromphenyl,  
 2-Chlor-3-methyl-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Chlor-5-methyl-, 2-Chlor-6-  
 methyl-, 2-Methyl-3-chlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-5-chlor-, 2-  
 Methyl-6-chlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-5-methyl- oder 3-Methyl-4-  
 chlorphenyl, 2-Brom-3-methyl-, 2-Brom-4-methyl-, 2-Brom-5-methyl-,  
 15 2-Brom-6-methyl-, 2-Methyl-3-brom-, 2-Methyl-4-brom-, 2-Methyl-5-  
 brom-, 2-Methyl-6-brom-, 3-Brom-4-methyl-, 3-Brom-5-methyl- oder  
 3-Methyl-4-bromphenyl, 2,4- oder 2,5-Dinitrophenyl, 2,5- oder 3,4-  
 Dimethoxyphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,6- oder 3,4,5-  
 Trichlorphenyl, 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-  
 20 Iodphenyl, 4-Fluor-3-chlorphenyl, 4-Fluor-3,5-dimethylphenyl, 2-Fluor-  
 4-bromphenyl, 2,5-Difluor-4-bromphenyl, 2,4-Dichlor-5-methylphenyl,  
 3-Brom-6-methoxyphenyl, 3-Chlor-6-methoxyphenyl, 2-Methoxy-5-  
 methylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl,  
 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, Benzothiadiazol-5-yl oder  
 25 Benzoxadiazol-5-yl,  
 Naphthyl.

Arylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Ar angegeben, mit der  
 Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom aromatischen System zum  
 30 nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

Im einzelnen kann die mit Het bezeichnete Gruppe folgende Bedeutungen  
 annehmen:

35 Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer  
 Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert



oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O substituiert sein kann, mit Hal F, Cl, Br oder I.

5 Bevorzugt bedeutet

- 10 Het unsubstituiertes oder ein- oder zweifach durch Hal und/oder A substituiertes Chromen-2-on-yl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Piperidiny, 1-Methyl-piperidiny, Indolyl, Thiopenyl, Furyl, Imidazolyl, Pyrazolyl Oxazolyl, Isoxazolyl Thiazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Thienyl, Tetrazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Thiopyranyl, Pyridazinyl, Pyrazyl, Benzofuryl, Benzothienyl, Indolyl, [2,1,3]-Benzothiadiazolyl, Benzimidazolyl, Benzopyrazolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benz-2,1,3-oxadiazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Cinnoliny,
- 15 wobei Substituenten A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod sein können
- 20 Het besonders bevorzugt 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2, 4- oder 5-Imidazolyl, 1-, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isouthiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 1-Methyl-piperidin-4-yl oder Piperidin-4-yl. 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidiny, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -3- oder 5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4-H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5- 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnoliny, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-,
- 30 Chinazoliny, 4- oder 5-Isoindolyl, 5- oder 6-Chinoxaliny, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-2H-Benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 1,3-Benzo-
- 35

dioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 2,1,3-Benzothiadiaazol-4- oder -5-yl, 2,1,3-Benzoxadiazol-5-yl oder Chromenyl.

Die heterocyclischen Reste können auch teilweise oder vollständig hydriert sein und die folgenden Bedeutungen annehmen:

5 Het 2,3-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, 2,5-Dihydro-2-, -3-, -4- oder 5-furyl, Tetrahydro-2- oder -3-furyl, 1,3-Dioxolan-4-yl, Tetrahydro-2- oder -3-thienyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 2,5-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyll, 10 Tetrahydro-1-, -2- oder -4-imidazolyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrazolyl, Tetrahydro-1-, -3- oder -4-pyrazolyl, 1,4-Dihydro-1-, -2-, -3- oder -4-pyridyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-pyridyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Piperidinyll, 2-, 3- oder 4-Morpholinyl, Tetrahydro-2-, -3- oder -4-pyranyl, 1,4-Dioxanyl, 1,3-Dioxan-2-, -4- 15 oder -5-yl, Hexahydro-1-, -3- oder -4-pyridazinyl, Hexahydro-1-, -2-, -4- oder -5-pyrimidinyl, 1-, 2- oder 3-Piperazinyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-chinolyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-isochinolyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8- 3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 2,3-Methylendioxyphenyl, 20 3,4-Methylendioxyphenyl, 2,3-Ethylendioxyphenyl, 3,4-Ethylendioxyphenyl, 3,4-(Difluormethylendioxy)-phenyl, 2,3-Dihydro-benzofuran-5- oder 6-yl, 2,3-(2-Oxo-methylendioxy)-phenyl oder auch 3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-6- oder -7-yl, ferner bevorzugt 2,3-Dihydrobenzofuranyl oder 2,3-Dihydro-2-oxo-furanyl.

25 Heterocycloalkylen bzw. Heterocycloarylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Het angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom heterozyklischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

Heterocycloalkylen bedeutet vorzugsweise 1,2-, 2,3- oder 1,3-Pyrrolidinyll, 30 1,2-, 2,4-, 4,5- oder 1,5-Imidazolidinyll, 1,2-, 2,3-, oder 1,3-Pyrazolidinyll, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Oxazolidinyll, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4- Isoxazolidinyll, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Thiazolidinyll, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Isythiazolidinyll, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4-Piperidinyll, 1,4- oder 1,2-Piperazinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Tetrahydro-triazol-1,2- oder -1,4-yl, 35 1,2,4-Tetrahydro-triazol-1,2- oder 3,5-yl, 1,2- oder 2,5-Tetrahydro-tetrazolyl, 1,2,3-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-

oxadiazol-2,3-, -3,4- oder -4,5-yl, 1,3,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 2,3- oder 3,4-Morpholiny, 2,3-, 3,4- oder 2,4-Thiomorpholiny.

5

Der Kohlenwasserstoffrest R ist ganz besonders bevorzugt eine Gruppe mit nicht mehr als 20 C-Atomen und nimmt Bedeutungen an, ausgewählt aus Verbindungen, welche zu den C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenen, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylenen, bzw. über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenen

10

C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkylenen, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylenen oder den C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylarylenen zählen und davon insbesondere bevorzugt eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-Kette aus der Reihe Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen bzw. eine C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylen-Kette aus der Reihe -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- und -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>- bzw. eine C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylaryl-Kette aus der Reihe -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>- und -

15

CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

R<sub>3</sub> ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, der alle Bedeutungen von A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA annehmen kann, in dem H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können. Dieser Kohlenwasserstoff-Rest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein. Insbesondere handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffrest R<sub>3</sub> um einen Rest, der sich stabilisierend auf die Carbenfunktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) auswirkt. H-Atome in R<sub>3</sub> können durch funktionelle Gruppen Z, wie im folgenden definiert, ersetzt sein.

20

25

Bevorzugt ist R<sub>3</sub> ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest, und zwar wie oben beschrieben, ein aliphatischer Rest A, ein aromatischer Kohlenwasserstoff Ar aus den oben aufgezählten Gruppen oder ein heterozyklischer Substituent Het wie oben definiert.

30

Ganz bevorzugt ist R<sub>3</sub> ein aliphatischer, d. h. ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder ein zyklischer aliphatischer oder aromatischer

35

Kohlenwasserstoffrest mit 1 – 18 C-Atomen. Aus dieser Gruppe von Verbindungen erwiesen sich die Reste Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl,

Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl als besonders geeignet und führten zu besonders vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Verbindungen.

- 5 R1 und R2 können unabhängig voneinander H sein oder alle Bedeutungen von Hal, A, Ar und AAr, wie oben angegeben, annehmen, wobei in A und Ar H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können, und Hal F, Cl, Br oder I bedeuten können. Besonders bevorzugt nehmen R1 und R2 die Bedeutungen von R3 an oder bedeuten H, Cl oder Br. Insbesondere  
10 bevorzugt bedeuten R1 und R2 unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein können.

- 15 Wie bereits beschrieben können in allen Kohlenwasserstoff-Resten R, R1, R2 und R3, insbesondere aber in R3, H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein und N-, P-, O- oder S-Atome tragen. Es können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol-, Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktion besitzen, d. h. sie  
20 können u. a. Reste mit den Bedeutungen OA, NHA, NAA', PAA', CN, NO<sub>2</sub>, SA, SOA, SO<sub>2</sub>A oder SO<sub>2</sub>Ar, sein, wobei A, A' und A'' unabhängig voneinander die Bedeutungen von A gemäß der gegebenen Definition annehmen können. Sie können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol- (OA), Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-,  
25 Ether- oder Thioether-Funktionen besitzen. Bevorzugt hat eine Gruppe Z die Bedeutung OA, NHA, NAA' und PAA'.

R1 und R2 können daher z.B. auch SO<sub>3</sub>H, F, Cl, ein Hydroxyl, Alkanoyl- oder Cycloalkanoyl-Rest sein.

- 30 R1, R2 oder R2 können Methoxy, Ethoxy, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl bedeuten.

- 35 R1, R2 und R3 können auch Acylreste sein. Vorzugsweise können R1, R2, und R3 Acylreste mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 C-Atomen sein und

z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Trifluoracetyl oder Benzoyl oder Naphthoyl bedeuten. Weiterhin können R1, R2, und R3 Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl-Gruppen sein.

5

Es können auch in den Resten R1, R2 und R3 in Alkyl, Alkylen, Cycloalkyl, Cycloalkylen, Alkanoyl und Cycloalkanoyl jeweils eine, zwei- oder drei Methylengruppen durch N, O und/oder S ersetzt sein.

10

Eine Kohlenwasserstoff-Gruppe in R1, R2 und R3 kann also die Bedeutungen von A, Ar oder AAr annehmen und eine Alkyl-, Alkënyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Alkinyllgruppe wie oben definiert sein, worin ein oder mehrere H-Atome durch oben genannte funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können.

15

R3' ist ein zyklischer Kohlenwasserstoff, der sich stabilisierend auf die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) im Vergleich zum Stand der Technik auswirkt. H-Atome in R3' können durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein.

20

Bevorzugt ist R3' ein zyklischer aliphatischer Kohlenwasserstoffrest A, wie oben beschrieben, ein aromatischer Kohlenwasserstoff Ar aus den oben aufgezählten Gruppen oder ein heterozyklischer Substituent Het wie oben definiert. Ganz bevorzugt ist R3' ein zyklischer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 – 18 C-Atomen. Aus dieser

25

Gruppe von Verbindungen erwiesen sich die Reste Mesityl, Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl als besonders geeignet und führten zu besonders vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Verbindungen.

30

In den Resten R3' und R4 können funktionelle Gruppen Z H-Atome ersetzen. Diese funktionellen Gruppen Z können Si-, N-, P-, O- oder S-Atome tragen und können u. a. Reste mit den Bedeutungen OA, NHA, NAA', PAA', CN, NO<sub>2</sub>, SA, SOA, SO<sub>2</sub>A oder SO<sub>2</sub>Ar sein, wobei A, A' und A'' unabhängig voneinander die Bedeutungen von A gemäß der gegebenen Definition annehmen können. Sie können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol- (OA), Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-,

35

Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktionen besitzen.  
Bevorzugt hat eine Gruppe Z die Bedeutung OA, NHA, NAA' und PAA'.

- 5 R4 kann daher z.B. auch SO<sub>3</sub>H, F, Cl, ein Hydroxy, Alkanoyl- oder Cycloalkanoyl-Rest sein. Sie können Methoxy, Ethoxy, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl bedeuten.
- 10 R4 kann auch ein Acylrest sein. Vorzugsweise kann R4 Acylrest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 C-Atomen sein und z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Trifluoracetyl oder Benzoyl oder Naphthoyl bedeuten. Weiterhin können R1, R2, und R4 Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl-Gruppen sein.
- 15 Es können auch in den Resten R3' und R4 in Alkyl, Alkylen, Cycloalkyl, Cycloalkylen, Alkanoyl und Cycloalkanoyl jeweils eine, zwei- oder drei Methylengruppen durch N, O und/oder S ersetzt sein.
- 20 Eine Kohlenwasserstoff-Gruppe in R4 kann also die Bedeutungen von A, Ar oder AAr annehmen und eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Alkinylgruppe wie oben definiert sein, worin ein oder mehrere H-Atome durch oben genannte funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können.
- 25 R4 kann H sein oder alle Bedeutungen von Hal, A, Ar und AAr, wie oben angegeben, annehmen, wobei in A und Ar H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können, und Hal F, Cl, Br oder I bedeuten können. Bevorzugt bedeutet in R4 Hal Cl oder Br. Insbesondere bevorzugt bedeutet R4 unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter,,
- 30 gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein können.
- 35 R5 kann unabhängig voneinander A, Ar oder AAr, wie oben definiert, bedeuten und insbesondere eine Alkyl-, Cycloalkyl oder Aryl-Gruppe mit bis zu 10 C-Atomen sein. Bevorzugt ist R5 ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, ein C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl und kann bevorzugt die Bedeutungen

Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1-Ethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), Hexyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1- oder 2-Ethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-1-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-2-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl Naphthyl, haben, Ganz bevorzugt bedeutet R5 Cyclohexyl, Cyclopentyl, Isopropyl und Phenyl.

R6 und R7 können unabhängig voneinander H, A oder Ar sein, wobei H-Atome in A oder Ar durch Alkenyl- oder Alkynylreste substituiert sein können, mit nicht mehr als 30 C-Atomen. R6 und R7 können daher unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 30 C-Atomen sein. Bevorzugt sind R6 und R7 H,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl und  $C_2$ - $C_8$ -Alkynyl. Bevorzugt können R6 und R7 also die Bedeutungen Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), 1-Ethylpropyl ( $-C_5H_{10}-$ ), Hexyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1- oder 2-Ethylbutyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-1-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1-Ethyl-2-methylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ( $-C_6H_{12}-$ ), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl, Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, Naphthyl, Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl annehmen. Ganz bevorzugt bedeuten R6 und R7 H, Methyl, Phenyl und  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyle wie z.B. Vinyl,  $-C=CM_e_2$  oder  $-C=CPh_2$ .

X ist jeweils ein einwertiges Anion, das zum Ladungsausgleich dient. Es ist in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) bzw. (Va) und

(VIa) als Ligand an ein zweifach positiv geladenes Ruthenium-Zentralatom gebunden ist. Je nach Elektronegativität des Anions X kann diese Bindung eine koordinative Bindung, die durch freie Elektronenpaare des Anions ausgebildet wird, oder eine ionische Bindung sein.

5

Die in den Verbindungen (I) und (II) bzw. (V) und (VI) enthaltenen Anionen X können unabhängig voneinander Halogenid (Hal) aus der Gruppe  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$  und  $\text{F}^-$ , Pseudohalogenid wie Cyanid ( $\text{CN}^-$ ) und Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ), Alkoxid, Aryloxid, Alkyl, Aryl, Carboxyl usw. sein. Bevorzugt ist X Halogenid, ganz bevorzugt Cl oder Br.

10

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, die im folgenden als Methode A und Methode B bezeichnet werden.

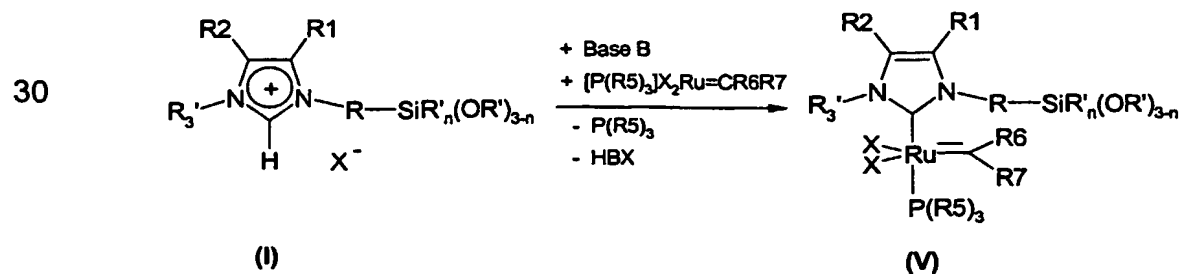
15

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) kann nach Methode A durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) gemäß der Reaktionsgleichungen Gl. 1 bzw. Gl. 2 mit einer zur Deprotonierung von (V) bzw. (VI) befähigten Base wie z.B. Metallalkoholate, MOR, Metallhydride, MH, Metallamide,  $\text{MNH}_2$  oder Ammoniak und  $[\text{P}(\text{R}5)_3]_2\text{X}_2\text{Ru}=\text{CR}6\text{R}7$  in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) erhalten.

25

### Methode A

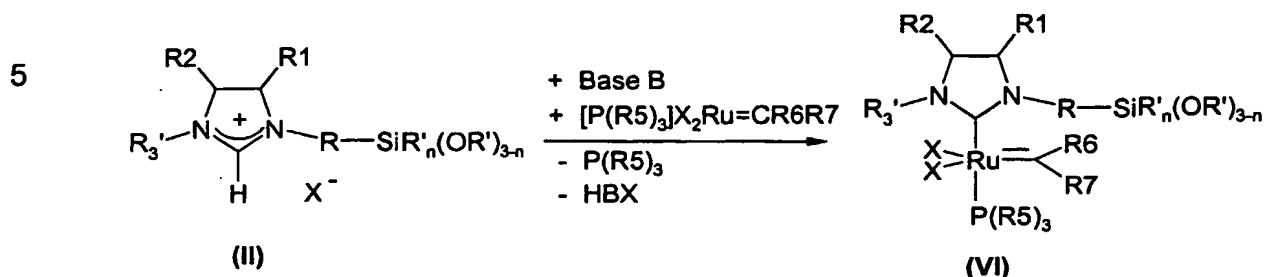
Gl. 1



35



Gl. 2



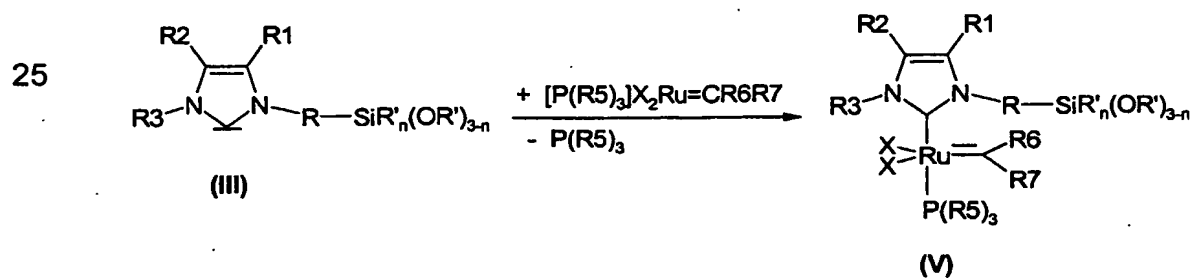
10

15 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) kann nach Methode B auch durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bzw. (IV) analog der Reaktionsgleichungen Gl. 3 und Gl. 4 mit  $[P(R5)_3]_2X_2Ru=CR6R7$  in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln erfolgen. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten.

20

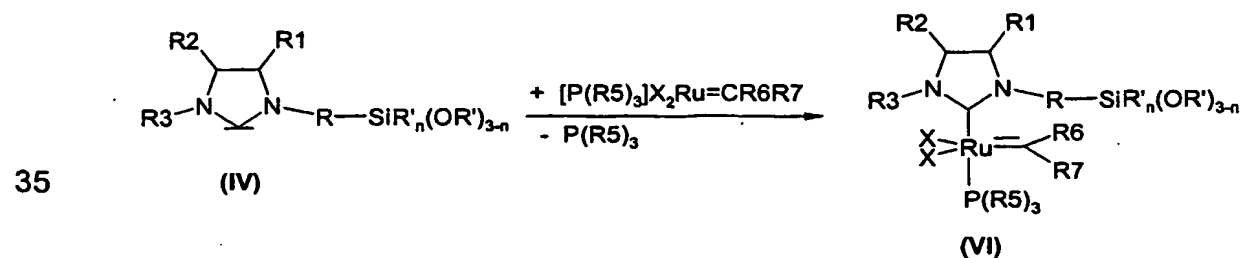
**Methode B**

Gl. 3



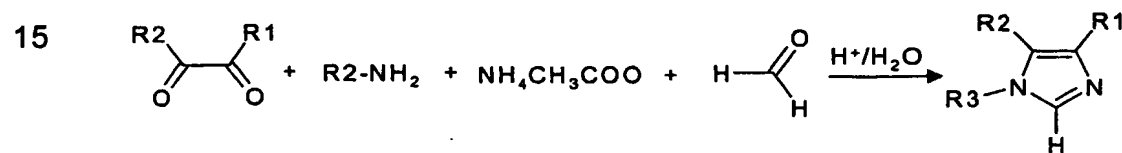
30

Gl. 4

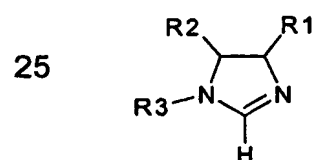


Auch im Fall der Methode B erfolgt die Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre. Auch hier sind Stickstoff und Argon als Schutzgase bevorzugt. Die Edukte können zur Durchführung der Reaktion in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln gelöst oder suspendiert werden.

Die Imidazol-Grundkörper der für die Synthese der als Edukte benötigten substituierten Imidazole für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (III) und (V) lassen sich analog der in der Patentschrift US-A-6,177,575 beschriebenen Synthesemethode gemäß der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung herstellen:



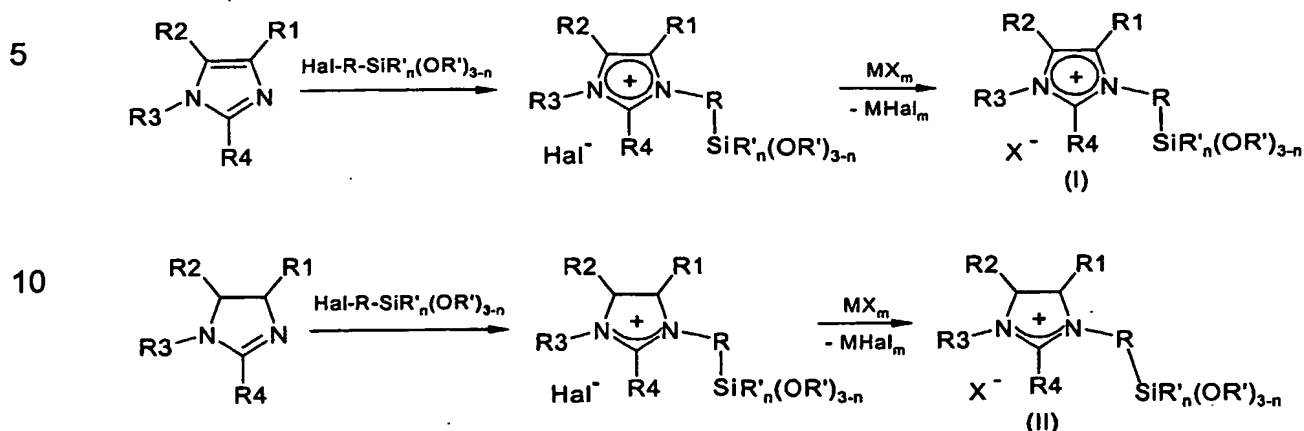
Die Synthese des Grundkörpers der Verbindungen der allgemeinen Formeln (II), (IV) und (VI) (substituiertes 4,5-Dihydroimidazol) kann nach Methoden erfolgen, welche in Tetrahedron Lett. 1980, 21, 885, Chem. Ber. 1965, 98, 1342 und in DE-A-11 89 998 beschrieben sind.



Die Herstellung der am zweiten Stickstoffatom des Imidazolrings durch Silyl-gruppen substituierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann in einfacher Weise durch Umsetzung von R3-substituiertem Imidazol bzw. substituiertem 4,5-Dihydroimidazol mit Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen



ohne Zugabe eines weiteren Lösemittels unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Reaktion in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel durchzuführen.

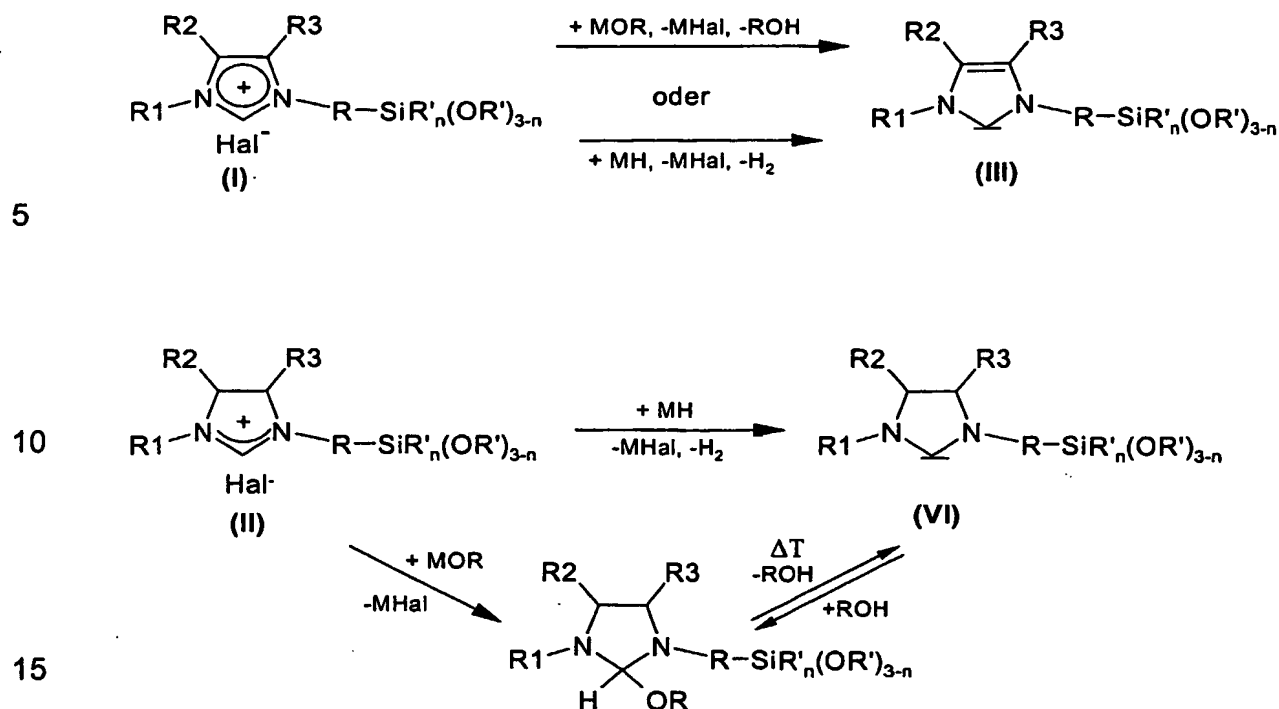


15 Je nach Reaktivität des eingesetzten Imidazols der allgemeinen Formeln erfolgt die Reaktion unter Einhaltung der Reaktionstemperatur innerhalb kurzer Zeit oder erfordert mehrere Tage. Die Reaktionstemperatur liegt dabei in einem Bereich von 20 bis + 200 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C und ganz bevorzugt zwischen 60 und 100 °C. Die gebildeten

20 Produkte (I) und (II) lassen sich nach Beendigung der Reaktion als stabile Substanzen nach bekannten Methoden rein isolieren und nach Methode A zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) weiterverarbeiten oder auf einem Träger immobilisieren.

25 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV) erfolgt durch Umsetzung der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (I) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (II) mit einer geeigneten Base in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln unter

30 Schutzgasatmosphäre.



20 Diese Umsetzung kann gegebenenfalls direkt nach der Herstellung der Imidazoliumsalzen (I) bzw. 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (II) ohne vorherige Aufreinigung erfolgen. Für diese Umsetzung geeignete Basen sind Metallalkoholate der allgemeinen Formel MOR oder Basen ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH<sub>2</sub> und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen

25 Lösungsmittel. Bevorzugt wird NH<sub>3</sub>/NaH, ein Metallhydrid oder ein Metallalkoholat als Base eingesetzt. In verschiedenen Umsetzungen hat sich Kalium-t-Butylat (KO<sup>t</sup>Bu) und Kaliumhydrid (KH) als ganz besonders geeignet erwiesen.

30 Zur Reaktion können alle Reaktionspartner gemeinsam im Reaktionsgefäß eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (II) können in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. einem Ether vorgelöst bzw. suspendiert sein.

35 Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen. Diese Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -78°C bis + 100 °C,

- vorzugsweise von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$  während einer Reaktionszeit von 1 Minute bis 6 Stunden erfolgen. Die gebildeten Produkte der allgemeinen Formeln (III) bzw. (IV) können gegebenenfalls nach Abtrennung fester Nebenprodukte und Entfernung der flüchtigen Bestandteilen in einfacher Weise durch Extraktion und Kristallisation rein isoliert werden oder direkt nach Methode B zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) oder (VI) umgesetzt werden oder auf einem anorganischen Oxid als Träger immobilisiert werden.
- Als Träger können anorganische Oxide, die aktive OH-Gruppen auf der Oberfläche enthalten und damit zur Reaktion mit den Ausgangsverbindungen (I) bis (VI) befähigt sind, verwendet werden. Als anorganische Oxide können natürliche oder chemisch hergestellte partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums, Bors, Aluminium, Titan und des Zirkoniums oder auch Oxidmischungen verwendet werden. Bevorzugt werden partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums oder Aluminiums oder deren Mischoxide und Zeolithe verwendet. Besonders bevorzugt werden partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums verwendet. Bei den siliziumhaltigen Materialien kann es sich um ein Kieselgel oder natürlich vorkommendes Silikat handeln, welche sich von ketten-, band- und schichtförmigen Kieselsäuren ableiten.
- Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) im Vergleich zum Stand der Technik sind, dass sie durch den sterisch anspruchsvollen Rest R3' sehr stabil sind und somit geeignete Vorstufen darstellen für die Synthese der thermisch sehr empfindlichen N-heterozyklischen Carben-Liganden und der daraus synthetisierbaren Metallkomplexe. Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) im Vergleich zum Stand der Technik sind, daß diese erstmals zugänglich sind und dass sie auch thermisch viel stabiler sind als ihre ungeträgerten Analoga. Damit stehen erstmals stabile immobilisierte N-heterozyklische Carben-Liganden zur Verfügung, die mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen sehr aktive Katalysatoren bilden, die effektiv in der organischen und metallorganischen Synthese eingesetzt werden können.
- Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) im Vergleich zum Stand der Technik sind, daß erstmals Ruthenium-

Katalysatoren mit einem N-heterozyklischen Carben-Liganden zugänglich sind, die direkt auf einem anorganischen Oxid immobilisiert sind und damit thermisch sehr stabil sind. Die Verbindungen (Ia) bis (VIa) sind kovalent auf dem anorganischen Oxid immobilisiert. Damit sind sie in

5 Anwendungsreaktionen von den Reaktionslösungen bzw. Reaktionsprodukten sehr einfach abtrennbar. Damit können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bis (VIa) recycelt und erneut in Anwendungsreaktionen eingesetzt werden. Insbesondere ist dies bei den Verbindungen (Va) und (VIa) von Vorteil, da viele immobilisierte

10 Katalysatoren sehr teuer sind und so mehrmals eingesetzt werden kann. Dies führt zur Einsparung von Prozesskosten in allen Anwendungsreaktionen insbesondere in katalytischen Reaktionen unter Verwendung teurer Übergangsmetallkatalysatoren. Da die zur Immobilisierung befähigte  $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Gruppe an dem N-Heterozyklischen-

15 Carben-Liganden gebunden ist und dieser fester an das Ruthenium-Atom gebunden ist als die noch vorhandene  $\text{P}(\text{R}5)_3$ -Gruppe, sind erstmals immobilisierte Ruthenium-Katalysatoren zugänglich, die kein Katalysator-Leaching aufweisen. Während der katalytischen Reaktion dissoziiert der schwächer gebundene Phosphan-Ligand vom katalytisch aktiven

20 Ruthenium-Zentrum in die Lösung, so daß während der gesamten Katalyse die katalytisch aktive Spezies an dem Träger gebunden bleibt und somit kein Katalysatorverlust durch Leaching auftritt. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) bis (VIa) sind sehr einfach und in quantitativen Ausbeuten zugänglich. Zudem gibt es anorganische Träger, die entweder

25 aus Partikeln oder aus einem Monolithen bestehen. Folglich lassen sich alle Anwendungsreaktionen in batch-Verfahren als auch in kontinuierlichen Verfahren durchführen.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) als immobilisierte Reaktionsmedien, immobilisierte ionische Flüssigkeiten, immobilisierte Ligand- bzw. Katalysator-Vorstufen und als immobilisierte Katalysatoren in organischen, metallorganischen und

30 Übergangsmetall-katalysierten Synthesen. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) lassen sich als Ausgangsstoffe zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Metall-Komplexe und als immobilisierte Liganden in katalytischen Reaktionen verwenden,

35

insbesondere in Ruthenium-katalysierten Metathese-Reaktionen, Palladium-katalysierten Heck- oder Suzuki-Reaktionen, Rhodium-katalysierte Hydrierungen, Furansynthesen, Hydroformulierung, Isomerisierungen oder Hydrosilylierung. Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) als immobilisierte Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese. Insbesondere können sie als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Isomerisierungen, Silylierungen und Hydroformylierung verwendet werden. Besonders geeignet sind die neuen Verbindungen als immobilisierte Katalysatoren für C-C-Kupplungsreaktionen wie der Olefinmetathese und für Hydrierungsreaktionen. Besonders vorteilhaft sind die neuen Verbindungen in Olefinmetathesereaktionen wie der Kreuzmetathese (CM), Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), Acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) und En-In-Metathese.

#### **4. Beispiele**

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

25

##### **(A) Immobilisierung von N,N'-disubstituierten Imidazoliumsalze**

##### **Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid auf Kieselgel 60 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

30

35

In einen Kolben mit Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre 2.64 g Kieselgel 60 sowie eine Lösung aus 2.68 g (6.3 mmol) 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht, anschließend wird das Kieselgel abfiltriert und solange mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, bis die Waschlösung farblos

bleibt. Der Feststoff wird am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als hellbraunes Pulver.

5 Analyse [%]: gefunden: C 11.8, H 1.7, N 1.4. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 1.62, N 1.17.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR:  $\delta$  0 – 34 ( $\text{C}_{\text{all}}$ ), 44 – 64 (NC, OC), 116 – 146 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR:  $\delta$  -107 ( $\text{Q}_3$ , 25 %), -98 ( $\text{Q}_2$ , 44 %), -89 ( $\text{Q}_1$ , 7 %), -65 ( $\text{T}_4$ , 10 %), -58 ( $\text{T}_3$ , 3 %), -51 ( $\text{T}'_1$ , 2 %), -50 ( $\text{T}_1$ , 9 %).

10

**Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid auf Kieselgel 60 in Toluol**

15 In einen Kolben mit Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre 3.07 g Kieselgel 60 sowie eine Lösung aus 5.38 g (12.6 mmol) 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid und 50 ml Toluol gegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das Kieselgel wird abfiltriert und solange mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen bis die Waschlösung farblos bleibt, anschließend wird am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als  
20 hellbraunes Pulver.

Analyse [%]: gefunden: C 12.3, H 2.2, N 1.4. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 1.72, N 1.27.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR:  $\delta$  4 – 32 ( $\text{C}_{\text{all}}$ ), 46 – 64 (NC, OC), 116 – 146 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR:  $\delta$  -108 ( $\text{Q}_3$ , 34 %), -98 ( $\text{Q}_2$ , 43 %), -89 ( $\text{Q}_1$ , 5 %), -49 ( $\text{T}'_1$ ,  
25 18 %).

**Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazoliumchlorid auf Kieselgel 60 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$**

30 In einen Stickstoffkolben werden unter Argonatmosphäre 3.00 g (6.94 mmol) 1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazoliumchlorid, 2.69 g Kieselgel 60 und 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das Kieselgel wird von der Lösung abgetrennt und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Anschließend wird am Vakuum getrocknet.  
35 Das Produkt wird als braunes Pulver erhalten.



Analyse [%]: gefunden: C 12.5, H 3.0, N 1.3. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 1.35, N 1.10.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR:  $\delta$  12 – 26 ( $\text{C}_{\text{all}}$ ), 44 – 56 (NC, OC), 146 – 120 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR:  $\delta$  -108 ( $\text{Q}_3$ , 39 %), -98 ( $\text{Q}_2$ , 49 %), -89 ( $\text{Q}_1$ , 3 %), -68 ( $\text{T}_4$ , 1 %), -60 ( $\text{T}_3$ , 5 %), -53 ( $\text{T}_1'$ , 2 %), -49 ( $\text{T}_1$ , 1 %).

5

**Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazoliumchlorid auf Kieselgel 60 in Toluol**

10

In einen Stickstoffkolben werden unter Argonatmosphäre 3.00 g (6.94 mmol) 1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazoliumchlorid, 2.71 g Kieselgel 60 und 25 ml Toluol gegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht. Das Kieselgel wird von der Lösung abgetrennt und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Anschließend wird am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als braunes Pulver erhalten.

15

Analyse [%]: gefunden: C 16.7, H 2.6, N 1.6. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 1.95, N 1.42.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR:  $\delta$  12 – 26 ( $\text{C}_{\text{all}}$ ), 44 – 58 (NC, OC), 150 – 120 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

20

**Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid auf einem Silica Monolith im Kolben**

25

In einen Stickstoffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 624 mg (1.46 mmol) 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. In diese Lösung wird der Monolith gestellt und man lässt ihn sich langsam vollsaugen. Es wird über Nacht unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird entfernt. Der Monolith wird solange mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen, bis die Waschlösung farblos bleibt. Man erhält das Produkt als hellbraunen Monolith-Stab.

30

35

Analyse [%]: gefunden: 12,4 % C, 2,8 % H, 1,5 % N. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 1.72, N 1.27.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR:  $\delta$  12 – 36 ( $\text{C}_{\text{all}}$ ), 52 – 62 (NC, OC), 146 – 120

(C<sub>arom</sub>). <sup>29</sup>Si MAS NMR: δ T<sub>1</sub>' (7 %), T<sub>4</sub> (4 %), Q<sub>1</sub> (1 %), Q<sub>2</sub> (43 %), Q<sub>3</sub> (46 %).

5      **Immobilisierung von 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid auf einem Chromolith im Durchfluß**

10      Der über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C vorgetrocknete Monolith wird in den auf 30 °C temperierten Ofen der Durchflußapparatur eingebaut. Es wird 1 h mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei einem Fluß von 0.05 ml/min gespült. 1.03 g (2.00 mmol) 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid gelöst in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden in 10 ml Portionen in die Probenschleife gegeben und mit einem Fluß von 0,3 ml/min durch den Monolith gepumpt. Es wurde über Nacht mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einem Fluß von 0,1 ml/min nachgewaschen.

15      Analyse [%]: gefunden: 10,6 % C, 1,7 % H, 1,3 % N. Beladung [μmol/m<sup>2</sup>]: C 1.42, N 1.17. <sup>13</sup>C MAS NMR: δ 4 - 32 (C<sub>ali</sub>), 46 - 60 (NC, OC), 146 - 116 (C<sub>arom</sub>). <sup>29</sup>Si MAS NMR: δ T<sub>3</sub> (7 %), T<sub>4</sub> (11 %), Q<sub>1</sub> (5 %), Q<sub>2</sub> (46 %), Q<sub>3</sub> (31 %).

20      **(B) Immobilisierung der N-heterozyklischen Carbene**

25      **Immobilisierung von 1-[3-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden auf KG60**

30      In einen Schlenk werden unter Argonatmosphäre 1.5 g (3.77 mmol) 1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazoliumchlorid, 403 mg (3.60 mmol) KO<sup>t</sup>Bu und 15 ml THF gegeben und 1h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 ml Heptan aufgenommen. Die Lösung wird vom entstandenen Feststoff mittels Filtration über eine Kanüle in einen zweiten Schlenk überführt, in dem 1.44 g KG 60 vorgelegt werden. Die Mischung wird 3h bei RT gerührt. Anschließend wird das KG über eine Fritte abgetrennt, mit Heptan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt wird als

35      freifliegendes Pulver erhalten.

Analyse[%] gefunden: C 17.7, H 2.4, N 1.7. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 2.03, N 1.49.

### **(C) Immobilisierung der Ruthenium-Katalysatoren**

5

#### **Immobilisierung von {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh auf Kieselgel 60 in Heptan**

10

380 mg {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh) wird in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Argonatmosphäre gelöst und 100 mg KG 60 zugegeben. Es wird 18h bei 25°C gerührt. Das Kieselgel 60 wird durch Filtration und mehrmaligem Waschen mit Heptan und Tetrahydrofuran von der Lösung abgetrennt. Das funktionalisierte Kieselgel wird im Hochvakuum getrocknet.

15

Analyse [%]: gefunden: C 14.0, H 2.3, N 1.0. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 0.8, N 0.8. <sup>13</sup>C MAS NMR:  $\delta$  10 – 30 (C<sub>alk</sub>), 132 – 120 (C<sub>arom</sub>).

20

#### **Immobilisierung von {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh auf einem SiO<sub>2</sub>-Monolith im Durchfluß**

25

Der SiO<sub>2</sub>-Monolith wird über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend in den Thermostaten der Durchflussapparatur angeschlossen. Der Chromolith wird 1 h mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei einem Fluß von 0.5 ml/min gespült. In einem Kolben werden 950 mg {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh) in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Argonatmosphäre gelöst und in die Probenschleife der Durchflußapparatur eingespritzt. Die Immobilisierung erfolgt bei einem Fluß von 0.03 ml/min. Anschließend wird mit 30 ml Tetrahydrofuran und mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gespült.

30

#### **Immobilisierung von {1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh auf Kieselgel 60 in Methylenchlorid**

35

212 mg {1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh wird in 5 ml Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Diese Lösung wird zu 70 mg KG 60 gegeben

und 24 h unter Rückfluß gekocht. Die überstehende Lösung wird mit einer Kanüle abgetrennt und der NS drei mal mit Heptan, drei mal mit Thf und 1 mal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum wird ein braunes Pulver erhalten.

5 Analyse [%]: gefunden: C 12.2, H 2.1, N 0.5. Beladung [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]: C 0.57, N 0.42.

10 **(D) Testung der immobilisierten Ruthenium-Katalysatoren in der Katalyse**

**Metathese mit {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh immobilisiert auf Kieselgel 60**

15 In einen Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 40  $\mu\text{mol}$  {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh immobilisiert auf KG 60 (100 mg), 86.4 ml (4 mmol) 1,7-Octadien und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Es wird unter Rückfluß gerührt und Proben für die  
20 Gaschromatographie entnommen. GC: Verhältnis 1,7-Octadien:Cyclohexen: 1 : 4.4 (81 % Umsatz).

**Katalysator-Leaching-Test mit {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh immobilisiert auf Kieselgel 60**

25

In einen Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 40  $\mu\text{mol}$  {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh immobilisiert auf KG 60 (100 mg) und 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Der  
30 Katalysator wird abgetrennt und in die Lösung werden 86.4 ml (4 mmol) 1,7-Octadien gegeben. Es wird unter Rückfluß gerührt und Proben für die Gaschromatographie entnommen. Im GC konnte kein Cyclohexen detektiert werden. Der immobilisierte Katalysator ist somit nicht in die Lösung übergegangen.

35

**Metathese mit {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh immobilisiert auf einem SiO<sub>2</sub>-Monolith**

5 Der mit {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh) funktionalisierte SiO<sub>2</sub>-Monolith wird in die Durchflußapparatur eingebaut. In die Probenschleife werden 8 ml (53 mmol) 1,7-Octadien gegeben, welches mit einem Fluß von 0.5 ml/min bei Raumtemperatur einmal über den Chromolith gepumpt wird. Die erhaltene Reaktionslösung wird mittels GC untersucht. GC: Verhältnis 1,7-  
10 Octadien:Cyclohexen: 1.00 : 1.67 (62 %).

15

20

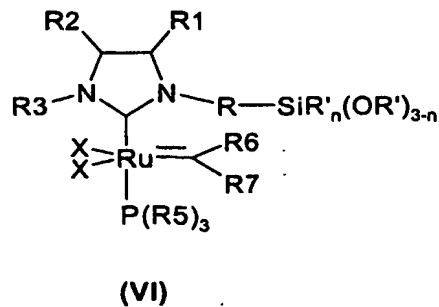
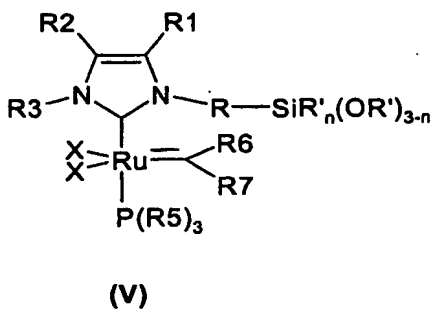
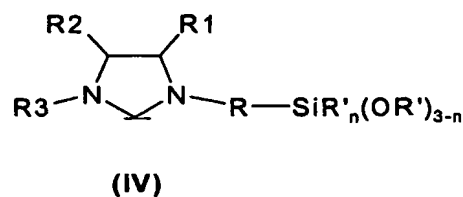
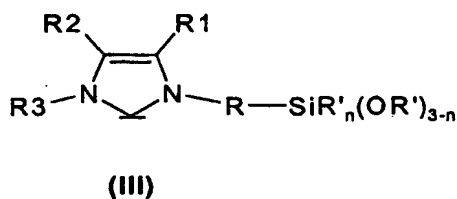
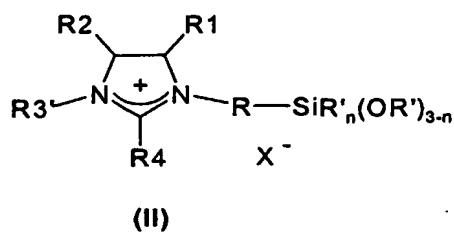
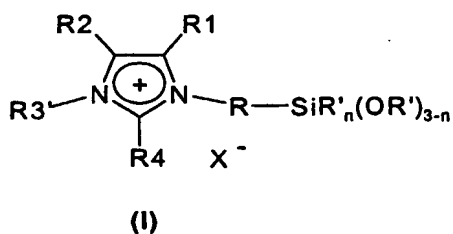
25

30

35

# PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Immobilisierung von N,N-disubstituierten  
Imidazoliumsalzen, N-heterozyklischen Carben-Liganden, und  
Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden auf  
anorganischen Oxid-Trägern, dadurch gekennzeichnet, dass eine  
Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II), (III), (IV), (V) oder (VI)



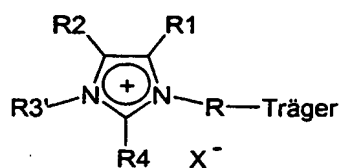
worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr  
als 30 C-Atomen mit

- 5     A   geradkettiger, verzweigter, gesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylrest,  
       Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei  
       Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen,  
       wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH<sub>2</sub>- oder  
 10     CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S sowie H-Atome durch  
       OA, NA<sub>2</sub> und/oder PA<sub>2</sub> ersetzt sein kann,  
    Ar   ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes aromatischer  
       Kohlenwasserstoff mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen,  
       wobei Substituenten A, Hal, OA, NA<sub>2</sub>, PA<sub>2</sub>, COOA, COA, CN,  
 15     CONHA, NO<sub>2</sub>, =NH, =O sein können,  
    Het   ein ein- oder zweikerniger gesättigter oder  
       aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen,  
       der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder  
       A, OA, COOA, COA, CN, CONHA, NA<sub>2</sub>, PA<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, =NH, =O  
 20     substituiert sein kann mit Hal F, Cl, Br oder I,  
    R'   unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar mit 1 - 12 C-Atomen,  
    R3   A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 6 - 18 C-Atomen,  
    R3'   geradkettiges oder verzweigtes Cycloalkyl oder Cycloalkyl über  
       eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden, Ar, AAr, AArA, Het, AHet,  
 25     AHetA mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen  
    R1 und R2   unabhängig voneinander H, Cl, Br oder die Bedeutung  
       von R3  
    R4   H, Cl, Br oder geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder  
       mehrfach ungesättigter C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder  
 30     mehrere H durch Z  
       ersetzt sein können  
    R5   A, Ar, AAr  
    R6 und R7   H, A oder Ar, wobei H-Atome in A oder Ar durch Alkenyl-  
       oder  
 35     Alkynylreste substituiert sein können  
    X   gleich oder verschieden voneinander anionische Liganden  
       und  
    n   0, 1, 2  
       bedeuten,  
    mit einem anorganischen Metalloxid, welches aktive OH-Gruppen auf  
       der Oberfläche besitzt, in einem wasserfreien, inerten, aprotischen

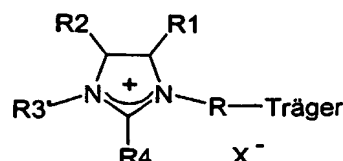
organischen Lösungsmittel unter Bildung eines Alkohols R'OH unter Schutzgasatmosphäre umgesetzt wird, das gebildete Produkt (Ia) (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) oder (VIa)

5



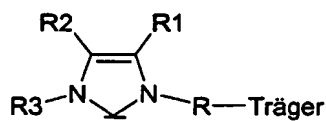
(Ia)

10

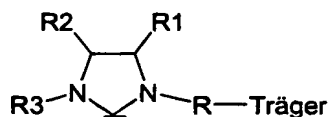


(IIa)

15

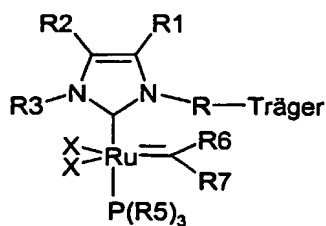


(IIIa)

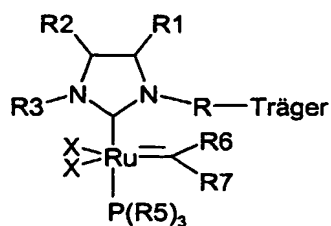


(IVa)

20



(Va)



(VIa)

25

worin R, R1, R2; R3, R3', R4, R5, R6, R7 und X die oben gegebenen Bedeutungen haben, und „-Träger“ ein anorganisches Oxid bedeutet, abgetrennt wird, und gegebenenfalls aufgereinigt wird.

30

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzgasatmosphäre Stickstoff oder Argon dienen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Produkt durch Filtration abgetrennt wird und gegebenenfalls durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel aufgereinigt wird.

35



4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es im Batch-Verfahren durchgeführt wird.
- 5 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Oxide natürliche oder chemisch hergestellte partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums, Bors, Aluminium, Titan und des Zirkoniums oder deren Mischoxide oder Zeolithe verwendet werden.
- 10 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Oxide partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums oder Aluminiums oder deren Mischoxide verwendet werden.
- 15 8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Oxide partikuläre oder monolithische Oxide des Siliziums, wobei es sich um ein Kieselgel oder natürlich vorkommendes Silikat handeln kann, welche sich von ketten-, band- und schichtförmigen Kieselsäuren ableiten, verwendet werden.
- 20 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder zyklische Ether verwendet werden.
- 25 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Trichlortoluol, Tetrahydrofuran oder deren Gemische verwendet werden.
- 30 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) in einem 0.01 – 100-fachen Überschuss bezüglich
- 35

der aktiven OH-Gruppen auf der Oxidoberfläche, vorzugsweise in einem 0.1 – 50-fachen Überschuss und ganz besonders bevorzugt in einem 0.5 – 10-fachen Überschuss, zugegeben werden.

- 5      12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur in einem Bereich zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $+120^{\circ}\text{C}$  innerhalb einer Reaktionszeit von 30 Minuten bis 10 Tage, vorzugsweise von einer Stunde bis 2 Tage und ganz bevorzugt von
- 10      einer Stunde bis einem Tag durchgeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Reaktion die gebildeten Produkte (Ia) bis (VIa) durch Filtration abgetrennt, gegebenenfalls mit einem
- 15      Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Trichlortoluol und Tetrahydrofuran oder deren Gemische gewaschen und anschließend getrocknet werden.
- 20      14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 3, 5 dadurch gekennzeichnet, dass kontinuierlich Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) durch das monolithische Material gepumpt werden, wobei der Monolith auf eine Temperatur zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$  eingestellt wird, und der funktionalisierte Monolith
- 25      nach erfolgter Reaktion mit einem Lösungsmitteln ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Chlorbenzol, Trichlortoluol und Tetrahydrofuran oder deren Gemische gewaschen wird.
- 30      15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass kontinuierlich Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (VI) im Kreislauf gepumpt werden, wodurch der Monolith mehrmals durchströmt wird.
- 35      16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Oxide mit den Lösungen der

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis (VI) vermischt werden und zur Reaktion gebracht werden.

- 5        17. Auf anorganischen Oxid-Trägern immobilisierte N,N-disubstituierten Imidazoliumsalze der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa), N-heterozyklischen Carben-Liganden der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa), und Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa).
- 10       18. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Ia) und (IIa) als immobilisierte Reaktionsmedien, immobilisierte ionische Flüssigkeiten, immobilisierte Ligand- bzw. Katalysator-Vorstufen und als immobilisierte Katalysatoren in organischen, metallorganischen und Übergangsmetall-katalysierten Synthesen.
- 15       19. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) als Ausgangsstoffe zur Herstellung immobilisierter N-heterozyklischer Carben-Metall-Komplexe,
- 20       20. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa) und (IVa) als immobilisierte Liganden in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Ruthenium-katalysierten Metathese-Reaktionen, Palladium-katalysierten Heck- oder Suzuki-Reaktionen, Rhodium-katalysierten Hydrierungen, Furansynthesen, Hydroformulierung,
- 25       Isomerisierungen oder Hydrosilylierung.
- 30       21. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) als immobilisierte Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese.
- 35       22. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Isomerisierungen, Silylierungen und Hydroformylierung.
23. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (Va) und (VIa) als immobilisierte Katalysatoren für C-C-Kupplungsreaktionen wie

der Olefinmetathese und für Hydrierungsreaktionen,  
Olefinmetathesereaktionen wie der Kreuzmetathese (CM),  
Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese-Polymerisation  
(ROMP), Acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) und En-  
In-Metathese

5

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007939

|  |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7    B01J37/02    B01J31/16    B01J31/22    B01J31/24    B01J31/02<br>C07F15/00    C07C6/04    C07B37/04    C07C45/50  |   |                       |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7    B01J    C07C    C07F    C07B  |   |                       |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |                       |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal, CHEM ABS Data  |   |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |                       |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X  | US 2002/198100 A1 (COOK RAYMOND ARNOLD ET AL) 26 December 2002 (2002-12-26)<br>cited in the application<br>paragraphs [0017] - [0023]<br>paragraphs [0044] - [0052]<br>claims; examples   | 1-18                  |
| P,X  | -----<br>GADENNE, BENOIT ET AL: "Supported ionic liquids : ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species"<br>CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, UNITED KINGDOM) , (15), 1768-1769 CODEN: CHCOFS;<br>ISSN: 1359-7345,<br>30 June 2004 (2004-06-30), XP002311339<br>the whole document<br>-----<br><div style="text-align: center;">-/--</div> | 1-18                  |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>  |   |                       |
| * Special categories of cited documents :<br><div style="display: flex;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |   |                       |
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report  |                       |
| 21 December 2004   | 10. 7. 03. 05   |                       |
| Name and mailing address of the ISA  | Authorized officer  |                       |
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Goebel, M   |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/007939

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | DE 199 54 485 A (INST BRENNSTOFFCHEMIE UND PHYS) 17 May 2001 (2001-05-17)<br>cited in the application<br>column 1, lines 47-56<br>column 3, line 10 - column 4, line 64<br>examples 1-3,7  | 1-18                  |
| A  | -----<br>CETINKAYA B ET AL: "Synthesis and immobilization of N - heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 184, 2002, pages 31-38, XP002300268<br>ISSN: 1381-1169<br>cited in the application<br>the whole document | 1-18                  |
| A  | -----<br>WERNER H ET AL: "Supported rhodium-catalysts: new aspects in the formation of tri substituted olefins from simple alkenes and diazoalkanes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 475, no. 1-2, 26 July 1994 (1994-07-26), pages 277-282, XP002311340<br>page 278   | 1-18                  |
| A  | -----<br>HERRMANN W A ET AL: "N-Heterocyclic Carbenes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 36, 1997, pages 2162-2187, XP002178612<br>ISSN: 0570-0833<br>page 2181 - page 2185  | 1-18                  |
| A  | -----<br>HERRMANN W A: "N-HETEROCYCLIC CARBENES: A NEW CONCEPT IN ORGANOMETALLIC CATALYSIS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 41, no. 8, 2002, pages 1291-1309, XP001111697<br>ISSN: 0570-0833<br>page 1294 - page 1306  | 1-18                  |
| T  | -----<br>HERNDON JAMES W: "The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: annual survey covering the year 2002" COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, vol. 248, no. 1-2, 21 January 2004 (2004-01-21), pages 3-79, XP002311341<br>pages 17-19<br>-----   | 21-23                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2004/007939**

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
**See annex PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**See supplemental sheet**

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
**1 - 18 (partly)**

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**Box II.1**

The current claim 1 relates to an inordinately large number of possible compounds for use in the method defined therein. The claim encompasses a large number of alternatives, variables, possible permutations and restrictions which in addition are in part (see group Z, page 39, line 25) defined inconsistently (see, for example, "unsaturated alkyl group" on page 39, line 24) or incompletely. In particular, the variable group A and all groups composed thereof, i.e. all of groups R, R1-R7 and the groups Ar and Het are ambiguously or incompletely defined. Group A may be monovalent or divalent, without this being differentiated in the claim. In addition, the substituents NA, OA, NA2, PA2, *inter alia*, are represented by groups containing themselves, i.e. are effectively not defined. Moreover, the description differs from the claim (see pages 11 to 23) and can therefore be consulted only to a limited extent. Since all the other claims, that is claims 2 to 23, refer directly or indirectly to claim 1 or to products thereof, those claims are likewise unclear. Consequently, claims 1 to 23 fail to meet the requirement for clarity pursuant to PCT Article 6 to the extent that it appears impossible to conduct a meaningful search.

In addition, the current claims 18 and 20 to 23 relate to an inordinately large number of possible uses of an inordinately large number of possible compounds, of which only a small proportion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5), taking into account general knowledge (which can be taken, for example, from D6 to D8) and/or relevant prior art documents cited in the description (for example D1, D3 and D4). It is therefore not possible to conduct a meaningful search in respect of the subject matter of any of the stated claims.

The search was therefore directed to the parts of the claims that can be considered to be clear and adequately supported, namely:

Claims 1, 17: compounds of formulae (I)-(VI) and the supported products (Ia)-(VIa) obtainable therefrom, as defined in claim 1, with the \*additional restrictions\* (see pages 11 to 23):

(1) group A:

\*completely divalent\* (i.e. (cyclo-)alkyl(-alkyl)ene): - in the context of the divalent spacer "R", i.e. -A-, -A-Ar-, -A-Ar-A-, -A-Het-, -A-Het-A-; in the context of the monovalent groups R3, R3' and R5, insofar as an -A-Ar or -A-Het substitution is provided; - without cyclic structures containing -A-A-; - the bonds proceed exclusively from the (cyclo-) alkylene basic structures;

\*completely divalent\* (i.e. (cyclo-)alkyl(-alkyl)): - in the context of the substituents >NA, -OA, -NA2, -PA2, -COOA, -COA, -CONHA; - as substituent of the generic groups Ar and Het (i.e. Ar(-A) and Het(-A)); - in the context of the monovalent groups -R', R3, R5-R7, insofar as only one A-substitution is provided;



cycloalkyl bonded via two alkyl groups concerns *\*only\** divalent -A-; CH- and CH<sub>2</sub>-groups can be replaced in the defined manner by heteroatoms *\*only\** once, at last one C1-alkyl group having to remain (see prevailing definition of "alkyl group" and known acid sensitivity of NHC); *\*only\** H atoms of (cyclo-)alkyl(ene) basic structures bonded to C can be replaced by OA, PA2 and/or NA2; *\*only\** the (cyclo-)alkyl(ene) basic structures are possible as "A" in >NA, OA, PA2, NA2, -COOA, -COA and -CONHA;

(2) groups R<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>':

as defined, *\*except\** AArA, AHetA and in R<sub>3</sub>' cycloalkyl bonded only via an alkyl group;

(3) group R<sub>4</sub>:

*\*only\** H, Cl, Br, straight-chain, branched C1-C7 alkyl group (by definition saturated), it being possible to replace one or more H by Z = OA, PA2, NA2 (see page 22, lines 1 and 2 and definition of group "A");

(4) groups R<sub>6</sub> and R<sub>7</sub>:

as defined, *\*additional condition\**: up to a maximum of 30 C atoms (see page 23, lines 14 to 18)

claims 2-16, 19: restricted in line with claim 1;

claim 18: *\*only\** use (Ia), (IIa) as (1) immobilised ionic liquids, (2) immobilised ligand precursors *\*for producing each of the corresponding (IIIa) and (IVa)\**, (3) immobilised catalyst precursors *\*for producing each of the corresponding (Va) and (VIa)*, and the catalysts systems (i)-(vii) as detailed for claim 20, with ligands (IIIa) and (IVa) corresponding to (Ia), (IIa)\*;

claim 20: *\*only\** use (IIIa), (IVa) in (i) Ru-catalysed metathesis reactions, (ii) Pd-catalysed Heck reactions, (iii) Pd-catalysed Suzuki reactions, (iv) Rh-catalysed hydrogenations, (v) furan syntheses, (vi) hydroformylation, (vii) hydrosilylation;

claims 21, 22: *\*only\** use (Va), (VIa) in Ru-catalysed metathesis reactions;

claim 23: as defined, *\*except\** hydrogenations and olefin metathesis selected from CM, RCM, ROMP, ADMET and En-In metathesis.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

**Box III**

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-18 (in part)

concerning a method for producing (Ia); the compounds (Ia) obtainable therefrom; the use thereof as immobilised ionic liquids.

2. Claim 18 (in part)

concerning the use of compounds (Ia) as immobilised ligand precursors for producing the corresponding compounds (IIIa).

3. Claim 18 (in part)

concerning the use of compounds (Ia) as immobilised catalyst precursors for producing the corresponding compounds (Va) and the catalyst systems (i)-(vii) as detailed for claim 20, with ligands (IIIa) corresponding to (Ia).

4. Claims 1-18 (in part)

concerning a method for producing (IIa); the compounds (IIa) obtainable therefrom; the use thereof as immobilised ionic liquids.

5. Claim 18 (in part)

concerning the use of compounds (IIa) as immobilised ligand precursors for producing the corresponding compounds (IVa).

6. Claim 18 (in part)

concerning the use of compounds (IIa) as immobilised catalyst precursors for producing the corresponding compounds (VIa) and the catalyst systems (i)-(vii) as detailed for claim 20, with ligands (IVa) corresponding to (IIa).

7. Claims 1-17, 19-20 (all part)

concerning a method for producing (IIIa); the compounds (IIIa) obtainable therefrom; the use thereof as starting materials for producing immobilised NHC metal complexes and the use thereof in (i) Ru-catalysed metathesis reactions, (ii)

Pd-catalysed Heck reactions, (iii) Pd-catalysed Suzuki reactions, (iv) Rh-catalysed hydrogenations, (v) furan syntheses, (vi) hydroformylation, (vii) hydrosilylation.

8. Claims 1-17, 19 (all in part)

concerning a method for producing (IVa); the compounds (IVa) obtainable therefrom; the use thereof as starting materials for producing immobilised NHC metal complexes.

9. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in Ru-catalysed metathesis reactions.

10. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in Pd-catalysed Heck reactions.

11. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in Pd-catalysed Suzuki reactions.

12. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in Ru-catalysed hydrogenations.

13. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in furan syntheses.

14. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in hydroformylation.

15. Claim 20 (in part)

concerning the use of compounds (IVa) in hydrosilylation.

9. Claims 1-17, 21-23 (all in part)

concerning a method for producing (Va), (VIa), the compounds (Va), (VIa) obtainable therefrom; the use thereof as immobilised catalysts in olefin metathesis.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007939

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2002198100 A1                          | 26-12-2002          | WO 02098560 A1             | 12-12-2002          |
| DE 19954485 A                             | 17-05-2001          | DE 19954485 A1             | 17-05-2001          |
|   |                     | AT 264141 T                | 15-04-2004          |
|   |                     | AU 774373 B2               | 24-06-2004          |
|   |                     | AU 1158301 A               | 14-05-2001          |
|   |                     | BR 0015178 A               | 18-06-2002          |
|   |                     | CA 2388805 A1              | 10-05-2001          |
|   |                     | CN 1387461 A               | 25-12-2002          |
|   |                     | DE 60009941 D1             | 19-05-2004          |
|   |                     | DK 1230023 T3              | 02-08-2004          |
|   |                     | EP 1230023 A1              | 14-08-2002          |
|   |                     | ES 2219409 T3              | 01-12-2004          |
|   |                     | WO 0132308 A1              | 10-05-2001          |
|   |                     | HU 0203610 A2              | 28-03-2003          |
|   |                     | JP 2003512926 T            | 08-04-2003          |
|   |                     | MX PA02004460 A            | 23-10-2002          |
|   |                     | NO 20022141 A              | 03-05-2002          |
|   |                     | PL 354622 A1               | 09-02-2004          |
|   |                     | PT 1230023 T               | 31-08-2004          |
|   |                     | US 2002169071 A1           | 14-11-2002          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007939

|  |  |   |
|--|--|---|
| <b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 B01J37/02 B01J31/16 B01J31/22 B01J31/24 B01J31/02<br>C07F15/00 C07C6/04 C07B37/04 C07C45/50   |  |   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  |  |   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 B01J C07C C07F C07B  |  |   |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |  |   |
| Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)<br>EPO-Internal, CHEM ABS Data   |  |   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>   |  |   |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.  |
| X  | US 2002/198100 A1 (COOK RAYMOND ARNOLD ET AL) 26. Dezember 2002 (2002-12-26)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Absätze [0017] - [0023]<br>Absätze [0044] - [0052]<br>Ansprüche; Beispiele   | 1-18  |
| P,X  | -----<br>GADENNE, BENOIT ET AL: "Supported ionic liquids : ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species"<br>CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, UNITED KINGDOM), (15), 1768-1769 CODEN: CHCOFS;<br>ISSN: 1359-7345,<br>30. Juni 2004 (2004-06-30), XP002311339<br>das ganze Dokument<br>-----<br>-/-- | 1-18  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  |  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie   |  |   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>21. Dezember 2004   |  | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts<br>10. 7. 03. 05 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Goebel, M                          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007939

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X  | DE 199 54 485 A (INST BRENNSTOFFCHEMIE UND PHYS) 17. Mai 2001 (2001-05-17)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 1, Zeilen 47-56<br>Spalte 3, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 64<br>Beispiele 1-3,7   | 1-18               |
| A  | -----<br>CETINKAYA B ET AL: "Synthesis and immobilization of N - heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 184, 2002, Seiten 31-38, XP002300268<br>ISSN: 1381-1169<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument | 1-18               |
| A  | -----<br>WERNER H ET AL: "Supported rhodium-catalysts: new aspects in the formation of trisubstituted olefins from simple alkenes and diazoalkanes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 475, Nr. 1-2, 26. Juli 1994 (1994-07-26), Seiten 277-282, XP002311340<br>Seite 278  | 1-18               |
| A  | -----<br>HERRMANN W A ET AL: "N-Heterocyclic Carbenes" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 36, 1997, Seiten 2162-2187, XP002178612<br>ISSN: 0570-0833<br>Seite 2181 - Seite 2185  | 1-18               |
| A  | -----<br>HERRMANN W A: "N-HETEROCYCLIC CARBENES: A NEW CONCEPT IN ORGANOMETALLIC CATALYSIS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 41, Nr. 8, 2002, Seiten 1291-1309, XP001111697<br>ISSN: 0570-0833<br>Seite 1294 - Seite 1306  | 1-18               |
| T  | -----<br>HERNDON JAMES W: "The chemistry of the carbon-transition metal double and triple bond: annual survey covering the year 2002" COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, Bd. 248, Nr. 1-2, 21. Januar 2004 (2004-01-21), Seiten 3-79, XP002311341<br>Seiten 17-19   | 21-23              |
|  | -----  |                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/007939

## Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe BEIBLATT PCT/ISA/210**
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

**siehe Zusatzblatt**

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
**1 - 18 (teilweise)**

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## Fortsetzung von Feld II.2

Der geltende Patentanspruch 1 bezieht sich auf eine unverhältnismässig große Zahl möglicher Verbindungen zur Verwendung im dort definierten Verfahren. Er umfaßt sehr viele Wahlmöglichkeiten, Veränderliche, mögliche Permutationen und Einschränkungen, welche noch dazu teilweise nicht (vgl. Gruppe Z, Seite 39, Zeile 25), in widersprüchlicher Weise (vgl. z.B. "ungesättigter Alkylrest" auf Seite 39, Zeile 24) oder nur unvollständig definiert sind. Insbesondere die variable Gruppe A und alle daraus zusammengesetzten Gruppen, d.h. alle Reste R, R1-R7 und die Gruppen Ar, Het sind mehrdeutig bzw. unvollständig definiert. Die Gruppe A kann ein- oder zweiwertig sein, ohne daß dies jedoch klar im Anspruch unterschieden wird. Ausserdem werden die Substituenten NA, OA, NA2, PA2, u.a. durch Gruppen enthaltend sie selbst repräsentiert, d.h. effektiv nicht definiert. Die Beschreibung ist überdies zum Anspruch divergent (vgl. Seiten 11-23) und kann somit nur eingeschränkt herangezogen werden. Da sich alle anderen Ansprüche 2-23 direkt oder indirekt auf ihn bzw. seine Produkte beziehen, sind diese ebenfalls in der geschilderten Weise unklar. Somit erfüllen die Ansprüche 1-23 nicht das Erfordernis der Klarheit gemäß Artikel 6 PCT in einem solchen Ausmaß, daß eine sinnvolle Recherche unmöglich erscheint.

Zusätzlich beziehen sich die geltenden Patentansprüche 18 und 20-23 auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verwendungen einer unverhältnismässig großen Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne des Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen bzw. als im Sinne des Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann, unter Berücksichtigung des allgemeinen Wissensstandes (z.B. aus D6-D8 entnehmbar) und/oder in der Beschreibung zitierter einschlägiger Dokumente zum Stand der Technik (z.B. D1, D3 und D4). Eine sinnvolle Recherche der Gesamtheit dieser Gegenstände ist ebenso nicht möglich.

Die Recherche ist somit auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche als klar und ausreichend offenbart gelten können, nämlich: Ansprüche 1, 17: Verbindungen der Formeln (I)-(VI) bzw. die daraus erhältlichen geträgerten Produkte (Ia)-(VIa) wie in Anspruch 1 definiert, mit den \*zusätzlichen Einschränkungen\* (vgl. Seiten 11-23):

(1) Gruppe A:

\*durchweg zweibindig\* (d.h. (Cyclo-)Alkyl(-alkyl)en): -im Rahmen des zweibindigen Spacers "R", d.h. -A-, -A-Ar-, -A-Ar-A-, -A-Het-, -A-Het-A-; -im Rahmen der einbindigen Reste R3, R3' und R5, insofern eine -A-Ar oder -A-Het Substitution vorgesehen ist; -ohne zyklische Strukturen enthaltend -A-A-; -die Bindungen gehen ausschließlich von den (Cyclo-) Alkylen-Grundstrukturen aus;

\*durchweg einbindig\* (d.h. (Cyclo-)Alkyl(-alkyl)): -im Rahmen der Substituenten >NA, -OA, -NA2, -PA2, -COOA, -COA, -CONHA; -als Substituent der generischen Gruppen Ar und Het (d.h. Ar(-A) und Het(-A)); -im Rahmen der einbindigen Reste -R', R3, R5-R7, insofern nur eine A-Substitution vorgesehen ist;

Cycloalkyl über zwei Alkylgruppen gebunden betrifft \*ausschließlich\* zweibindige -A-; CH- und CH2-Gruppen können \*ausschließlich\* einmal in der definierten Weise durch Heteroatome ersetzt werden, wobei gleichzeitig mindestens eine C1-Alkylgruppe übrig bleiben muß (vgl.



## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

übergeordnete Definition "Alkylrest" und bekannte Säurelabilität von NHC; \*ausschließlich\* an C gebundene H-Atome der (Cyclo-)Alkyl(en)-Grundstrukturen sind durch OA, PA2 und/oder NA2 ersetzbar; \*ausschließlich\* die (Cyclo-)Alkyl(en)-Grundstrukturen sind als "A" in >NA, OA, PA2, NA2, -COOA, -COA, und -CONHA möglich;

(2) Reste R3, R3':

wie definiert, \*ausgenommen\* AArA, AHetA und in R3' Cycloalkyl ausschließlich über eine Alkylgruppe gebunden;

(3) Rest R4:

\*ausschließlich\* H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter C1-C7-Alkylrest (per definitionem gesättigt), wobei ein oder mehrere H durch Z= OA, PA2, NA2 ersetzt sein können (vgl. Seite 22, Zeilen 1-2 und Definition von Gruppe "A");

(4) Reste R6 und R7:

wie definiert, \*zusätzliche Bedingung\*: bis maximal 30 C-Atome (vgl. Seite 23, Zeilen 14-18)

Ansprüche 2-16, 19: entsprechend Anspruch 1 eingeschränkt;

Anspruch 18: \*ausschließlich\* Verwendung (Ia), (IIa) als (1)

immobilisierte ionische Flüssigkeiten, (2) immobilisierte Liganden-Vorstufen \*zur Herstellung der jeweils korrespondierenden (IIIa) bzw. (IVa)\*, (3) immobilisierte Katalysator-Vorstufen \*zur Herstellung der jeweils korrespondierenden (Va) bzw. (VIa) bzw. der Katalysatorsysteme (i)-(vii) wie für Anspruch 20 erläutert; mit jeweils zu (Ia), (IIa) korrespondierenden Liganden (IIIa) bzw. (IVa)\*;

Anspruch 20: \*ausschließlich\* Verwendung (IIIa), (IVa) in (i) Ru-katalysierten Metathese-Reaktionen, (ii) Pd-katalysierten Heck-Reaktionen, (iii) Pd-katalysierten Suzuki-Reaktionen, (iv) Rh-katalysierten Hydrierungen, (v) Furansynthesen, (vi) Hydroformylierung, (vii) Hydrosilylierung;

Ansprüche 21, 22: \*ausschließlich\* Verwendung (Va), (VIa) in Ru-katalysierten Metathese-Reaktionen;

Anspruch 23: wie definiert, \*ausgenommen\* Hydrierungen und Olefinmetathese ausgewählt aus CM, RCM, ROMP, ADMET und En-In-Metathese.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

## 1. Ansprüche: 1-18 (teilweise)

insoweit betreffend ein Verfahren zur Herstellung (Ia); die daraus erhältlichen Verbindungen (Ia); deren Verwendung als immobilisierte ionische Flüssigkeiten.

---

## 2. Anspruch: 18 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (Ia) als immobilisierte Liganden-Vorstufen zur Herstellung der jeweils korrespondierenden Verbindungen (IIIa).

---

## 3. Anspruch: 18 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (Ia) als immobilisierte Katalysator-Vorstufen zur Herstellung der jeweils korrespondierenden Verbindungen (Va) bzw. der Katalysatorsysteme (i)-(vii) wie für Anspruch 20 erläutert, mit jeweils zu (Ia) korrespondierenden Liganden (IIIa).

---

## 4. Ansprüche: 1-18 (teilweise)

insoweit betreffend ein Verfahren zur Herstellung (IIa); die daraus erhältlichen Verbindungen (IIa); deren Verwendung als immobilisierte ionische Flüssigkeiten.

---

## 5. Anspruch: 18 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IIa) als immobilisierte Liganden-Vorstufen zur Herstellung der jeweils korrespondierenden Verbindungen (IVa).

---

## 6. Anspruch: 18 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IIa) als immobilisierte Katalysator-Vorstufen zur Herstellung der jeweils korrespondierenden Verbindungen (VIa) bzw. der Katalysatorsysteme (i)-(vii) wie für Anspruch 20 erläutert, mit jeweils zu (IIa) korrespondierenden Liganden (IVa).

---

## 7. Ansprüche: 1-17, 19-20 (alle teilweise)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

insoweit betreffend ein Verfahren zur Herstellung (IIIa); die daraus erhältlichen Verbindungen (IIIa); deren Verwendung als Ausgangsstoffe zur Herstellung immobilisierter NHC-Metall-Komplexe bzw. deren Verwendung in (i) Ru-katalysierten Metathese-Reaktionen, (ii) Pd-katalysierten Heck-Reaktionen, (iii) Pd-katalysierten Suzuki-Reaktionen, (iv) Rh-katalysierten Hydrierungen, (v) Furansynthesen, (vi) Hydroformylierung, (vii) Hydrosilylierung.

---

8. Ansprüche: 1-17, 19 (alle teilweise)

insoweit betreffend ein Verfahren zur Herstellung (IVa); die daraus erhältlichen Verbindungen (IVa); deren Verwendung als Ausgangsstoffe zur Herstellung immobilisierter NHC-Metall-Komplexe.

---

9. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Ru-katalysierten Metathese-Reaktionen.

---

10. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Pd-katalysierten Heck-Reaktionen.

---

11. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Pd-katalysierten Suzuki-Reaktionen.

---

12. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Rh-katalysierten Hydrierungen.

---

13. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Furansynthesen.

---

14. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Hydroformylierung.

---

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

## 15. Anspruch: 20 (teilweise)

insoweit betreffend die Verwendung der Verbindungen (IVa) in Hydrosilylierung.

---

## 16. Ansprüche: 1-17, 21-23 (alle teilweise)

insoweit betreffend ein Verfahren zur Herstellung (Va), (VIa); die daraus erhältlichen Verbindungen (Va), (VIa); deren Verwendung als immobilisierte Katalysatoren in der Olefinmetathese.

---

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP2004/007939

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2002198100 A1                                   | 26-12-2002                    | WO 02098560 A1                    | 12-12-2002                    |
| DE 19954485 A                                      | 17-05-2001                    | DE 19954485 A1                    | 17-05-2001                    |
|  |                               | AT 264141 T                       | 15-04-2004                    |
|  |                               | AU 774373 B2                      | 24-06-2004                    |
|  |                               | AU 1158301 A                      | 14-05-2001                    |
|  |                               | BR 0015178 A                      | 18-06-2002                    |
|  |                               | CA 2388805 A1                     | 10-05-2001                    |
|  |                               | CN 1387461 A                      | 25-12-2002                    |
|  |                               | DE 60009941 D1                    | 19-05-2004                    |
|  |                               | DK 1230023 T3                     | 02-08-2004                    |
|  |                               | EP 1230023 A1                     | 14-08-2002                    |
|  |                               | ES 2219409 T3                     | 01-12-2004                    |
|  |                               | WO 0132308 A1                     | 10-05-2001                    |
|  |                               | HU 0203610 A2                     | 28-03-2003                    |
|  |                               | JP 2003512926 T                   | 08-04-2003                    |
|  |                               | MX PA02004460 A                   | 23-10-2002                    |
|  |                               | NO 20022141 A                     | 03-05-2002                    |
|  |                               | PL 354622 A1                      | 09-02-2004                    |
|  |                               | PT 1230023 T                      | 31-08-2004                    |
|  |                               | US 2002169071 A1                  | 14-11-2002                    |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**